

DAS

CHEMISCHE LABORATORIUM

DER

UNIVERSITÄT MARBURG.

GEGRÜNDET

M D C L X X X V I.

NEU EINGERICHTET

M D C C C L X I I I.



DAS

CHEMISCHE LABORATORIUM

DER

UNIVERSITÄT MARBURG

UND

DIE SEIT 1859 DARIN

AUSGEFÜHRTEN

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

NEBST

ANSICHTEN UND ERFAHRUNGEN

ÜBER DIE

METHODE DES CHEMISCHEN UNTERRICHTS.

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie in Marburg.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1865.

VORWORT.

Es ist in Marburg vorschriftsmässiger Gebrauch, dass diejenigen Docenten, welche Universitäts-Instituten vorstehen, dem Akademischen Senate von Zeit zu Zeit über die Leistungen, Bereicherungen oder Mängel ihrer Institute schriftliche Berichte erstatten.

Einem solchen Berichte, welchen ich vor anderthalb Jahren gerade zu der Zeit erstattet habe, wo die Universität durch Umbau und gänzlich neue Einrichtung der vorhandenen Lokalitäten ein neues chemisches Laboratorium erhielt, verdankt die vorliegende Schrift ihre Entstehung. Ich habe dazu jenen Bericht seinem wesentlichen Inhalte nach in etwas weiterer Ausführung benutzt, und mich um so lieber entschlossen, diese Arbeit zu veröffentlichen, als ich inzwischen Gelegenheit hatte, über frühere Zustände und Einrichtungen des Marburger Laboratoriums in dem Archiv der Universität manche Notizen von allgemeinerem Interesse zu sammeln, welche ich den ersten beiden Abschnitten: „Das Laboratorium und Die Unterhaltung des Laboratoriums" einverleibt habe, und als ich schon mehrfach darum angegangen war, die im dritten Abschnitte dargelegten „Ansichten und Erfahrungen über

die Methode des chemischen Unterrichts" nicht in den Universitätsacten zu vergraben.

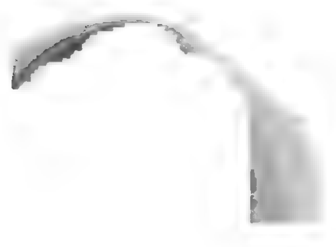
An Stelle des dem erwähnten Berichte angefügten Inhaltsverzeichnisses der seit dem Jahre 1859 aus dem Marburger Laboratorium hervorgegangenen chemischen Abhandlungen, welche, mit wenigen Ausnahmen unter sich in einem organischen Zusammenhange stehend, in den chemischen Zeitschriften zerstreut liegen, folgt hier ein unveränderter Abdruck derselben in chronologischer Ordnung, hier und da mit Bemerkungen und Zusätzen versehen.

Ich übergebe dieses vom Verleger mit bekannter Liberalität reich ausgestattete Werk den Chemikern und Freunden der Chemie mit dem Wunsche, dass es eine freundliche Aufnahme finden möge.

Marburg, im Juni 1865.

Hermann Kolbe.

INHALTSVERZEICHNISS.



DAS LABORATORIUM.

Der ungemeine Aufschwung, welchen die Chemie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, und der starke Zudrang zu den chemischen Laboratorien haben bewirkt, dass auf fast allen deutschen Universitäten die alten alchemistischen Laboratorien der vorigen Jahrhunderte beseitigt, und durch neue, zum Theil in grossartigem Style errichtete chemische Lehranstalten ersetzt sind, welche den anderen naturwissenschaftlichen Instituten, die reich dotirt den Universitäten schon längst auch zur äusserlichen Zierde gereichten, zum Theil würdig zur Seite treten. Auch Marburg steht in dieser Beziehung nicht mehr zurück.

Schon im Jahre 1686 hat Marburg, worüber die Inschrift*) eines alten, unlängst wieder aufgefundenen Denksteins Nachricht giebt, ein chemisches Laboratorium, wahrscheinlich von Papin eingerichtet, besessen. — Wie dasselbe beschaffen gewesen ist, darüber fehlt jede Nachricht, selbst an welcher Stelle es sich befunden hat, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es wird vermuthet, dass es im früheren Barfüsser-Kloster, wo jetzt die Bibliothek steht, seinen Platz gehabt habe. Im vorigen Jahrhundert scheint dieses Laboratorium entweder gar nicht mehr bestanden zu haben, oder nicht mehr benutzt worden zu sein.

*) Dieselbe lautet: Carolo Principum Optimo Naturae Et Artis Conso Ac Euergetae Laboratorium Chemicum Indulgenti Gratitudinis Ergo Hoc Monumentum Posuit Anno MDCLXXXVI Universitas Marburgensis.

Denn im Jahre 1788 äussert*) der Hofrath Mönch, welcher damals die Professur der Chemie und Botanik zugleich bekleidete, in einer Eingabe, worin er um Erbauung eines chemischen Laboratoriums von 32 Fuss Quadrat petitionirte, er habe bislang die Chemie, ohne ein Laboratorium zu benutzen, in seinem Hause gelesen; es gingen ihm viele Geräthe und besonders Gläser zu Grunde, da er alle Experimente in seiner Küche machen und daraus nach jeder Vorlesung die Apparate wieder entfernen müsse. — Derselbe sagt darin ferner: „ein chymisches Laboratorium, welches der Chymist nicht zu allen Stunden und zu allen Zeiten besuchen kann, lässt sich nicht nach der jetzigen Chymie benutzen, und ist im Grunde nichts, wie ein Gemählde eines mit Gold angefüllten Geldbeutels, das auch nicht kann benutzt werden".

Nicht minder bezeichnend für den Zustand der naturwissenschaftlichen und auch medicinischen Universitätsinstitute zu Ende des vorigen Jahrhunderts und für die Ansprüche, welche man damals an dieselben machte, ist der Inhalt eines Promemorias, welches der Akademische Senat im Jahre 1789 an den damaligen Landgrafen richtete. Dasselbe lautet:

„So sehr zu wünschen ist, dass das von Cassel anhero transportirte und anhier aufgeschlagene Anatomiegebäude nunmehro ohne längeren Aufschub völlig zurecht gemacht, ausgebaut und in brauchbaren Stand gesetzt werden möge, eben so nothwendig ist es aber auch, dass neben den botanischen Garten noch ein Gebäude zur Wohnung des Gärtners, zur Aufbewahrung des zum Glashauss bestimmten Holzes, zu Anlegung eines chymischen Laboratorii und zum Unterricht in der Accouchir-Kunst aufgerichtet werde".

„Die Professores der medicinischen Facultät, die hierunter ihren Amts-Pflichten gern ein Genüge leisten und sich nützlich und brauchbar bei der Universität zeigen wollen, und die in ihren Privatwohnungen zu solchen Verrichtungen keinen Platz

*) Die nachfolgenden Notizen sind den aus jener Zeit noch vorhandenen Acten der Universität entnommen.

und Gelegenheit haben, wünschen mit uns sehnlichst, dass E. H. D. noch die höchste Gnade für die Universität haben und den gnädigsten Befehl zur Beförderung des Anatomie Gebäude und zur Aufbauung eines annoch zu oben angeführtem Behuf höchst nothwendigen Hauses ertheilen möchten".

„E. H. D. können sich ansonst von dem instituto medico anhier nie etwas Vollkommenes versprechen, vielmehr wird alles bisher Angewandte, wo nicht ganz vergebens, doch ohne grossen Nutzen sein".

„Studiosi, die Medicin gründlich studiren wollen, können hier ihren Endzweck nicht erreichen, müssen auf andere Universitäten gehen, und wenn wir bisher hierüber und über den Mangel dieser öffentlichen Anstalten schon viele Studiosos verlohren haben, so liegt die Schuld nicht an den Professoren. Diese wollen gern arbeiten, können es aber nicht, so lange ihnen diese nöthige Hülfsmittel abgehen."

„Ist daher je von uns eine Bitte dringend gewesen, und hat sie uns am Hertzen gelegen, so ist es die gegenwärtige".

„E. H. D. haben nun die einzige höchste Gnade und versagen uns etwas nicht, was zum Wohl der Menschheit, des ganzen Vaterlands und besonders zum völligen Aufkommen der hiesigen Universität gereicht. . . . ."

Es scheinen damals für diese Zwecke wenig Mittel vorhanden gewesen zu sein, denn die kurz darauf erfolgende Geh.-Raths-Resolution lautet: „Beruht vor der Hand".

Auch ein im Jahre 1790 wiederholtes Gesuch um Erbauung eines chymischen Laboratoriums erhielt keinen günstigeren Bescheid als den: „Serenissimus hochfürstliche Durchlaucht haben resolvirt, dass vor dieses Jahr der Anbau eines chymischen Laboratorii, um die Unterthanen nicht mit mehreren Diensten zu beschweren, ausgesetzt, mit dem Eintritt des kommenden Jahres aber neu berichtet werden soll", — und als nach Jahresfrist die Bitte wiederholt wurde, erfolgte die Resolution: „Soll der Bau noch ein Jahr ausgesetzt werden".

Im Jahre 1792 wurde dann der Bau eines feuerfesten chemischen Laboratoriums genehmigt und dazu die für damalige

Zeit und auch im Verhältniss zur Grösse desselben sehr beträchtliche Summe von 1250 Thaler ausgesetzt. Es wurde am Ende der Ketzerbach-Strasse neben den früheren botanischen Garten in der Nähe der jetzigen Anatomie gebaut.

Wie dasselbe beschaffen gewesen sein mag, lässt sich aus dem Inhalte einer Eingabe entnehmen, welche im Jahre 1810 der damalige Prorector Wachler an den Generaldirector des Unterrichts von Leist in Cassel richtete, worin es heisst „Das bisherige sogenannte Laboratorium chemicum gleicht mehr einem Chaussee-Wärter-Häuslein, als einem akademischen Gebäude". —

In einem andern Promemoria äussert sich derselbe Prorector Wachler, Professor der Geschichte (ebenfalls 1810) in folgender Weise:

„Während für die meisten dringenden wissenschaftlichen Bedürfnisse auf hiessiger Universität wenigstens etwas geschehen und irgend eine kleine Anlage gemacht worden ist, lieget die Chemie, welche seit 50 Jahren mit Riesenschritten vorwärts geht und mehr als ein Theil des menschlichen Wissens auf allen ihren Zweigen edle Früchte trägt, die eine fruchtbare Mutter zahlreicher wichtiger Künste geworden ist und in so viele wissenschaftliche Arbeiten eingreift, hier ganz verwaiset, und wird bloss durch den Eifer und die uneigennützige Anstrengung ihres Repräsentanten Wurzer, der jedoch schon mehrmals muthlos zu werden drohte, aufrecht erhalten. Er fand kein einziges Werkzeug vor, nicht einmal einen Blasebalg, kein Holz, keine Kohlen, keinen Diener, der die gemeinsten Handreichungen übernähme. Soll hier geholfen werden, so ist eine ganz neue Schöpfung erforderlich".

Man scheint damals eine bedeutende Vergrösserung des vorhandenen Laboratoriums beabsichtigt zu haben, wie aus einer andern Stelle des obigen Promemoria hervorgeht, wo es heisst: „Das Gebäude darf nicht bloss für den augenblicklichen Bedarf, sondern es muss mit Hinsicht auf die fortschreitende Vervollkommnung des chemischen Unterrichts und Apparats eingerichtet werden. Der Hörsaal muss an 70 Zuhörer fassen, da nicht

bloss eigentliche Studenten, sondern auch Geschäftsmänner, Künstler, Manufacturisten an dem chemischen Unterrichte Theil nehmen — — —".

Jene Erweiterung des chemischen Instituts wurde auf 1616 Thaler veranschlagt. Diese Summe wurde jedoch vom Generaldirector von Leist, obschon er den ernstlichen Willen hatte, den Wünschen des damaligen Institutsdirectors Professor Wurzer zu entsprechen, für so hoch erachtet, dass derselbe kurzweg erklärte, er sehe sich gänzlich ausser Stande, auf jenen Anschlag einzugehen und eine Moderirung verlangte.

Derselbe beruft sich dabei auf das Göttinger Laboratorium, indem er sagt: „Von der Nothwendigkeit eines guten chemischen Laboratoriums auf das Vollkommenste überzeugt, und von dem lebhaften Wunsche durchdrungen, in dieser Hinsicht möglichst für Ihre Universität zu sorgen, kann ich nicht umhin, Ihnen, mein Herr Prorector, bei dieser Gelegenheit bemerklich zu machen, dass die erste Einrichtung des Laboratoriums zu Göttingen, welches doch allen Erwartungen vollkommen entspricht, keiner Summe von mehr als 1600 Thaler bedurft hat, und dass sich dasselbe mit einem jährlichen Fond, der beträchtlich unter 500 Thaler ist, begnügt". (Vom Prorector war ein jährlicher Verlag von 500 Thaler für das chemische Institut beantragt.)

Mit einem Kostenaufwande von 288 Thaler wurde übrigens im folgenden Jahre (1811) den dringendsten Bedürfnissen des chemischen Instituts abgeholfen, und ausser anderen Herstellungen dem Laboratorium ein amphitheatralisch gebautes Auditorium angefügt.

Wie sehr das Curatorium damals auf das Gedeihen dieses Instituts und zugleich darauf Bedacht genommen hat, dem Director der Anstalt seine Berufsgeschäfte zu erleichtern, geht aus nachstehendem (1811) an den Prorector gerichteten Schreiben des Staatsraths von Leist hervor:

„— — — Wenn nun gleich auf diese Art ein den Forderungen der Wissenschaften einigermassen entsprechendes Laboratorium entstehen und zugleich der Professor Wurzer

für seine chemischen Vorlesungen ein Auditorium neben dem Laboratorium erhalten wird, so ist doch von der grossen Entfernung des Laboratorii von der Wohnung des gedachten Professors sehr zu befürchten, dass demselben hierdurch die Geschäfte, welche er als Professor der Chemie darin zu besorgen hat, zu sehr erschwert und hieraus nachtheilige Folgen für das Institut selbst oder seine litterarische und Professor-Existenz erwachsen werden“.

„Ich wünsche daher sehr, dass derselbe sich bemühen möge, in der Nähe des chemischen Laboratorii eine Wohnung zu miethen. Sollte er so glücklich sein, eine solche zu finden, so werde ich nicht verfehlen, bei Gelegenheit der in Rücksicht der Besoldungen verschiedener Professoren am Ende dieses Jahres von mir zu machenden Anträge dafür Sorge zu tragen, dass er für dasjenige, was er an Hausmiethe mehr wie bisher geben muss, eine hinreichende Entschädigung erhalte“.

Mit der Zeit genügte auch dieses erweiterte Institut nicht mehr, und nachdem Hofrath Wurzer wiederholt Vorstellungen darüber gemacht hatte, dass das Local zu klein und so feucht sei, dass die Instrumente darin verdürben, wurde im Jahre 1821 höchsten Orts zu einer neuen Einrichtung resp. Verlegung des chemischen Instituts die Summe von 723 Thaler verwilligt. Es wurde jedoch hiervon erst vier Jahre später Gebrauch gemacht, nachdem man sich allseitig dahin geeinigt hatte, dass das chemische und das physikalische Institut, ersteres in den unteren, letzteres in den oberen Stock des westlichen Flügels des geräumigen deutschen Ordenshauses verlegt werde, wo bis dahin die Freimaurerloge sich befunden hatte, und wo das chemische Institut sich noch jetzt befindet.

Sehr bezeichnend für die auch damals noch geringen Ansprüche an die innere Einrichtung eines Laboratoriums ist die Thatsache, dass, als das chemische Institut im Jahre 1825 wirklich in das letztgenannte Gebäude übersiedelte, zur Einrichtung dieser Localität von den dafür verwilligten 723 Thalern nur 469 Thaler zur Verwendung kamen, wornach die übrigen 254 Thaler zurückgezogen wurden. Das eigentliche Laborato-

rium soll ausser einigen Glühöfen, einem mit Rauchfang überwölbten Heerd und wenigen Tischen Nichts enthalten haben. Mehr Sorge trug Wurzer für die Einrichtung des sehr geräumigen Auditoriums, welche für jene Zeit kaum etwas zu wünschen übrig liess. Es diente dazu der grosse Raum, in welchem sich jetzt das grössere Laboratorium befindet. Als später für das physikalische Institut ein eigenes Gebäude errichtet wurde, bekam das chemische Institut, mit Ausnahme eines einzigen Zimmers, welches an die im deutschen Ordenshause ebenfalls befindliche Gebäranstalt abgegeben wurde, auch noch die Räume im oberen Stock des Gebäudes.

In den dreissiger Jahren erhielten noch unter Wurzer's Direction durch seinen damaligen Assistenten Winkelblech auch die übrigen Räume eine innere Ausstattung, jedoch so unzweckmässig und zum Theil so gänzlich unbrauchbar, dass Bunsen bei Uebernahme der Direction des Instituts im Jahre 1839 manche der kostspieligen eben gemachten Einrichtungen cassiren und überhaupt durchgreifende Aenderungen vornehmen musste, um die Benutzung des Laboratoriums zu den praktischen Uebungen der Studirenden zu ermöglichen. Trotzdem blieb die innere Einrichtung mangelhaft, und als im Jahre 1851 nach Bunsen's Weggange von dem Institute ein Theil seiner Räumlichkeiten zu anderweitiger Benutzung abgetrennt wurde, machte sich bei der dadurch bewirkten grossen Raumbeschränkung der immer schon empfundene Mangel an Ventilationsvorrichtungen in der empfindlichsten Weise fühlbar, so dass die Gesundheit derer, welche in diesem Locale arbeiteten, merklich gefährdet war.

Erst in der jüngsten Zeit (1863) sind diese Mängel mit einem Kostenaufwande von circa 2000 Thaler gründlich beseitigt, zwar nicht durch einen Neubau, aber durch eine radicale Umgestaltung und durch Erweiterung der vorhandenen Localitäten, welche dieses glücklicher Weise gestatteten. Die Universität besitzt jetzt ein chemisches Laboratorium, welches, wenn auch nicht dem Umfange nach, so doch hinsichtlich der inneren Einrichtung, den neuen Laboratorien anderer Universitäten sich an die Seite stellen kann.

Ueber die Frage, welche innere Einrichtung der chemischen Laboratorien die zweckmässigste sei, herrscht nicht in allen Punkten Uebereinstimmung. Die Einen wählen für die Arbeitsräume der Praktikanten grosse Säle, die Anderen ziehen eine Anzahl kleinerer Zimmer vor. Die Einen lieben es, die Arbeitsplätze in die Fensternieschen und die Wände entlang zu stellen, die Anderen ziehen vor, sie quer mitten durch die Arbeitszimmer zu placiren, so dass sie wo möglich von zwei Seiten Licht erhalten; die Einen lieben Licht von Oben, die Anderen ziehen das seitliche Fensterlicht vor, noch Andere suchen beides zu combiniren u. s. f., der vielen scheinbar kleinlichen Punkte nicht zu gedenken, für welche nur der Eingeweihte ein Auge hat, und deren Berücksichtigung mancherlei Bequemlichkeit und Erleichterung beim Arbeiten gewährt.

Als ich vor anderthalb Jahren den inneren Umbau und Ausbau des chemischen Laboratoriums in Gemeinschaft mit dem Architekten Herrn Regenbogen unternahm, war mir durch die vorhandenen Räumlichkeiten in manchen Punkten die Möglichkeit benommen, die eine und andere Einrichtung so zu treffen, wie sie die beste schien. So war es nicht möglich, den Arbeitszimmern ausser den Seitenfenstern auch Licht von Oben zu geben, und die Arbeitstische überall nach dem besten Systeme zu gruppiren. Glücklicher Weise gestatteten indess die vorhandenen Räume eine solche Ausnutzung, dass die Einrichtung derselben im Allgemeinen befriedigt.

Es ist von vornherein Bedacht darauf genommen, die ziemlich hohen luftigen Zimmer nicht zu sehr mit Arbeitsplätzen zu überfüllen, und es ist hierdurch mit Unterstützung guter Dampfzüge erreicht, dass auch im Winter eine möglichst gute Luft darin herrscht. — Ich halte es ausserdem für sehr wesentlich, dass für verschiedene Zwecke verschiedene Arbeitszimmer, vor Allem besondere Zimmer für die ersten analytischen Anfänger vorhanden sind, welche, noch unerfahren, meist am wenigsten sorgsam und vorsichtig in der Behandlung der übel riechende oder schädliche Dämpfe verbreitenden Substanzen sind. Eben so erachte ich es nicht allein für wünschenswerth, sondern ge-

radezu für nothwendig, dass die Praktikanten, sowohl die Anfänger, wie die weiter Vorgeschrittenen, in den Zimmern, wo sie ihre besonderen Arbeitstische haben, auf diesen nur die gewöhnlichen Arbeiten vornehmen, welche nicht viel Platz erfordern und den Nachbar nicht belästigen, dass aber für solche Arbeiten, welche grösseren Platz erheischen, oder wobei stark riechende Dämpfe unvermeidlich sich verbreiten, besondere luftige und gut ventilirte Arbeitsräume vorhanden sind. Selbstverständlich müssen für alle die Versuche, wobei der Gesundheit schädliche oder gar giftige Gase auftreten, unter guten Dampfzügen vorgenommen werden. Auf die Herstellung dieser Einrichtung ist im Marburger Laboratorium besonders Bedacht genommen.

Was die Dampfzüge betrifft, so habe ich die Erfahrung gemacht, dass es nicht gerathen ist, mehrere kleine Schornsteine in einem Zimmer anzubringen, da besonders im Winter, wo der Luftwechsel weniger stark ist, auch wenn den Heizöfen die Luft von aussen zugeführt wird, der eine Abzugscanal den Zug des andern beeinträchtigt, und wenn mehrere solche zugleich wirken sollen, es schwer hält, sie sämmtlich in Thätigkeit zu bringen, auch wenn man sie durch Gasflammen erwärmt.

Weit bessere Dienste leistet ein einziger allgemeiner weiter und hoher, wenigstens bis auf den Boden des Zimmers herabgehender, unten geschlossener Schornstein, wenn in denselben eine immer im Gange erhaltene Feuerung, wie die des Sandbades in passender Höhe, etwa in der Höhe des betreffenden Zimmers, einmündet. Mehrere Fuss unterhalb dieser Einmündung seitlich angebrachte, nicht zu kleine Oeffnungen, deren mehrere vorhanden sein können, haben ausserordentliche Zugkraft, und eignen sich ganz vorzüglich zur Herstellung guter Dampfzüge.

Im hiesigen Laboratorium hat ein alter weiter Schornstein dieser Art, welcher noch dazu stark geschleift ist, eine solche Zugkraft, dass die benachbarten, in denselben einmündenden Dampfzüge Nichts zu wünschen übrig lassen und weit besser wirken, als die in einem andern Zimmer in enge, gleich hohe, allein

für diesen Zweck bestimmte Schornsteine auslaufende Dampfzüge.

Neben der Gasleitung mit über hundert Flammen geht durch das ganze Laboratorium eine Wasserleitung dergestalt, dass je zwei Arbeitsplätze einen gemeinschaftlichen Wasserhahn besitzen mit darunter befindlichem Siebbecken, deren Abzugsröhren in einen alle Tische passirenden bedeckten, seiner ganzen Länge nach leicht zu öffnenden Canal führen, worin die das Wasser ableitenden, wasserdicht in einander gefügten Röhren aus gebranntem Thon liegen. Das ziemlich reine Wasser wird dem am Laboratorium dicht vorbeifliessenden Arme der Lahn, oder vielmehr einem hart am Ufer befindlichen, von dem Fluss gespeisten Brunnen entnommen, und in ein hochgelegenes Reservoir gepumpt, von wo es mittelst Bleiröhren durch das ganze Laboratorium sich verbreitet.

Die Arbeitstische der Praktikanten, mit verschliessbaren Schränken und Schiebladen und mit Reposituren für die Reagentien versehen, sind denen des neuen Göttinger Laboratoriums nachgebildet und in einzelnen Theilen noch verbessert.

Das für die Praktikanten bestimmte eigentliche Laboratorium besteht aus drei in einer Front liegenden, mit einander communicirenden Zimmern *A D E* (s. Tafel I). Das grösste derselben *A* frequentiren ausschliesslich die weiter Vorgeschrittenen, welche sich mit quantitativer Analyse, Darstellung von Präparaten und eigenen Untersuchungen beschäftigen. Es hat 20 Arbeitsplätze für die Studirenden und zwei weitere für die Assistenten, ein grosses Sandbad, mehrere Dampfzüge und einen gemauerten, mit geschliffenen Sandsteinplatten *) belegten Tisch, zur Ausführung der organischen Elementaranalysen bestimmt, wozu das Gas unmittelbar der Hauptleitung an ihrer Wurzel entnommen wird.

Dieser Raum wie alle übrigen Zimmer sind reichlich mit

---

*) Diese durch ausserordentliche Härte, Dichte und Politurfähigkeit ausgezeichneten Sandsteinplatten von 1 bis 2 Zoll Dicke, sind in der Nähe von Carlshafen an der Weser gebrochen. Herr Franz Wenck in Carlshafen liefert sie behauen und fein geschliffen auf Bestellung von jeder Form in beträchtlicher Grösse und zu sehr mässigen Preisen.

Leucht-Gasflammen versehen, so dass im Winter spät Abends bequem bei Lichte gearbeitet werden kann.

In einem angrenzenden Anbau befindet sich ausser einem kleineren Raume *B* zur Aufbewahrung der in tägliche Benutzung kommenden Vorräthe von chemischen Präparaten noch das Arbeitszimmer *C* des Institutsdirectors durch eine grosse Glaswand von jenem Laboratoriumsraume getrennt.

Das nach der andern Seite hin mit diesem letzteren in Verbindung stehende zweite Laboratoriumszimmer *D* ist kleiner und ausschliesslich für die Anfänger bestimmt. Es fasst nur sieben Arbeitsplätze. Der hieran grenzende dritte Raum *E* hat noch fünf weitere Plätze für Anfänger, soll aber hauptsächlich zum allgemeinen Gebrauch für Ausführung grösserer Operationen dienen. Er ist vorzüglich ventilirt und enthält ausser dem Glasbläsertisch, dem Destillirapparat nebst Wasserbädern, dem Sandbad, mehreren Dampfzügen und Glühöfen, einen steinernen und einen 12 Fuss langen und 6 Fuss breiten Experimentirtisch von starkem Eichenholz, mit zahlreichen Gas- und Wasserhähnen, wie auch mit Wasserabzugsröhren versehen.

An diesen Raum grenzt noch ein Anbau mit einem massiven gewölbten, sehr hellen, nach Norden gelegenen Zimmer *F* für gasometrische Versuche. Eine andere Thür führt auf eine geräumige, nach zwei Seiten hin offene, mit steinernen Tischen, Gas- und Wasserleitung versehene Altane *G*, für Entwickelung von Chlor, Schwefelwasserstoff etc. bestimmt.

Sehr werthvoll für das Laboratorium ist der Besitz einer so gelegenen Eishütte *L*, dass man von der Altane unmittelbar unter das Dach derselben gelangt, wo sich der Eingang zum Eisraum befindet. Dieselbe fasst ohngefähr 1300 Cubikfuss Eis und versorgt nicht bloss das fast täglich davon Gebrauch machende Laboratorium, sondern auch die übrigen Universitäts-Institute, insbesondere die Kliniken und ausserdem noch viele Private. Ungeachtet dieses starken Consums, und obgleich das Eishaus so gelegen ist, dass es im Sommer den grössten Theil des Tages von der Sonne beschienen wird, ist der Eisvorrath noch in keinem Sommer vollständig erschöpft; zu Ende vorigen

Jahres waren sogar noch gegen 300 Cubikfuss davon vorräthig. Ein solches Eishaus, welches bei solidem Bau höchstens 600 Thaler kostet, sollte bei keinem Laboratorium fehlen.

Ausser den genannten Räumlichkeiten hat das Laboratorium in nächster Nähe von den Arbeitszimmern einen Vorrathsraum *K* für alle die Utensilien, welche den Praktikanten nicht frei geliefert werden, ferner im ersten Stock ein helles Waagenzimmer *M* (Tafel II), welches zugleich die Luftpumpe und Theilmaschine aufnimmt, ein anderes dunkles Zimmer *N* für den Spectralapparat und zu photometrischen Versuchen bestimmt und einen grossen Hauptvorrathssaal *O*.

Das Auditorium *P* (Tafel III) des chemischen Instituts nebst Präparaten- und Vorbereitungszimmer *Q* und *R* befindet sich in geringer Entfernung in einem anderen Flügel des Gebäudes, durch einen bedeckten Gang mit dem Laboratorium verbunden. Es zeichnet sich durch Geräumigkeit, Höhe und grosse Helligkeit aus und gehört zu den besten Auditorien der Universität.

Man hat es allgemein als sachgemäss und nothwendig erachtet, dass derjenige, welcher einem chemischen Laboratorium vorsteht, in dem Institute selbst oder wenigstens in unmittelbarster Nähe wohne. Dieses Bedürfniss ist schon im Jahre 1811, als noch kein praktischer Unterricht im Laboratorium ertheilt wurde, vom damaligen Curator Leist (s. dessen Schreiben, Seite 6) anerkannt. Wie viel mehr liegt es gegenwärtig, wo die Arbeiten der Studirenden im Laboratorium sich über den ganzen Tag ausdehnen, abgesehen von der grossen Erleichterung, welche hieraus dem Dirigenten erwächst, im Interesse der Anstalt selbst, dass derselbe dem Institute möglichst nahe wohnt, und jeden Augenblick leicht zu erreichen ist. Das Marburger chemische Institut hat sich dieser Einrichtung, welche auf fast allen anderen Universitäten längst besteht, noch nicht zu erfreuen. Doch bietet sich in nächster Zeit durch Freiwerden geräumiger Localitäten die Gelegenheit, dasselbe ebenfalls mit einer Wohnung für den Director und die Assistenten auszustatten, und es steht zu erwarten, dass dann einem längst gefühlten Bedürfniss auch in dieser Hinsicht entsprochen werde.

Die Unterhaltung des Laboratoriums.

Die Bedürfnisse des chemischen Instituts sind wie überall so auch hier von einem Jahrzehnt zum andern beständig gewachsen. Im Jahre 1790 genügten dem Professor Mönch zur Illustration der chemischen Vorlesungen in seiner Küche die zweifellos sehr spärlichen Geräthschaften und Apparate, welche nach der Vorlesung (um der Köchin Platz zu machen) gleich wieder fortgeschafft werden mussten. Wie wenig auch später noch dazu gehörte, chemische Experimentalvorlesungen zu halten, ist daraus zu entnehmen, dass Wurzer im Jahre 1810 klagte, bei Uebernahme seines Instituts keinerlei chemische Apparate vorgefunden zu haben. Auch gab es damals noch keinen Assistenten, nicht einmal einen Diener für das chemische Institut. Unter den im Jahre 1823 gemachten neuen Anschaffungen, welche als Inventarstücke verzeichnet sind, finden sich u. A. folgende Gegenstände: Ein Glas zur Bereitung von Sauerstoff, drei tubulirte gläserne Retörtchen, drei nicht tubulirte Retörtchen, vier Sublimirkölbchen, drei weisse Abdampfschaalen, zwei weisse Schmelztiegel, woraus man auf die Dürftigkeit der damaligen Ausstattung des chemischen Laboratoriums überhaupt einen sichern Schluss ziehen darf.

Zu dieser Zeit (1820) wurde das vorhandene Laboratorium, welches nach Wurzer's eigener Angabe höchstens für acht Personen Platz hatte, noch nicht zu regelmässigen praktischen Arbeiten benutzt. Selbst als später bei Uebersiedelung in das deutsche Haus hinreichender Raum dazu vorhanden war, wurde von Wurzer und Winkelblech dem einen und anderen Pharmaceuten wohl gestattet, einige chemische Präparate zu machen, aber ohne ihnen im Laboratorium einen systematischen Unterricht, wie jetzt allgemein geschieht, zu geben. Erst Bunsen hat im Jahre 1840 angefangen, ein wirkliches chemisches Practicum zu halten.

Einen Diener erhielt das chemische Institut zuerst im Jahre

1812, den ersten Assistenten (Schweinsberg) mit 120 Thlr. jährlichen Gehalt im Jahre 1825. Später ist dieser Gehalt auf 200 Thlr. erhöht; seit einem Jahre ist dem Institute noch ein zweiter Assistent bewilligt.

Zur Bestreitung der Ausgaben des chemischen Instituts, welche früher sich allein auf Anschaffung neuer Instrumente und auf die Vorlesungsversuche erstreckten, ist im Jahre 1815 ein jährlicher Verlag von 150 Thaler festgesetzt. Erst im Jahre 1834 ist derselbe auf 400 Thaler erhöht, im Jahre 1839 abermals um 200 Thaler vermehrt, im Jahre 1845 auf 700 Thaler und im Jahre 1848 auf 1000 Thaler gestiegen. Dieser letztere Verlag ist im Jahre 1851 mit dem Abgange Bunsen's wieder auf 700 Thaler reducirt, welche Summe, da die Bedürfnisse sich gleich blieben, ja die Anforderungen sich später sogar noch steigerten, ebenso wenig ausreichte, wie in früheren Jahren. Jährliche Ueberzahlungen waren deshalb unvermeidlich*), bis end-

---

*) Die von den hiesigen Universitätsbehörden zehn Jahre hindurch über die Frage mit grösstem Eifer gepflogenen Verhandlungen, wie jene Ueberzahlungen zu decken und zu vermeiden seien, werden in späterer Zeit, wo man diese Zustände kaum begreifen wird, gewiss mit eben solchem Befremden gelesen, wie wir uns gegenwärtig über die die Universitätsverhältnisse zu Ende des vorigen Jahrhunderts charakterisirenden Berichte des Professors Mönch und des Acad. Senats (s. S. 2) verwundern.

Es besteht in Marburg die Einrichtung, dass zwei aus Professoren zusammengesetzte Behörden mit verschiedenen Competenzen das Curatorium über die Universitäts-Institute haben, in sofern sie als sogenannte instructe Zwischenbehörden zwischen den Institutsdirectoren und dem Ministerium, von letzterem über alle die naturwissenschaftlichen Institute betreffenden Angelegenheiten zu Rathe gezogen und zu gutachtlichen Berichten aufgefordert zu werden pflegen, nach deren Inhalt dann gewöhnlich höchsten Orts resolvirt wird.

Ueber das Ungeeignete eines solchen Verhältnisses hat sich in treffender Weise vor 100 Jahren der hannoversche Staatsminister und Curator der Universität Göttingen, v. Münchhausen, ausgesprochen (Dr. Rössler, die Gründung der Universität Göttingen, 1855. S. 469), welcher wörtlich sagt: „Der Director einer Universität muss schlechterdings ein von dem übrigen Corpus der Akademie abgesonderter, über sämmtliche Lehrer gesetzter Mann sein; dabei eine Professorstelle zu bekleiden, geht ein- für allemal nicht an; denn ein Professor kann unmöglich die Aufsicht über seines Gleichen führen. Wer Menschen kennt und Universitäten

lich im vergangenen Jahre durch hohe Verfügung Kurfürstlichen Ministeriums der jährliche Verlag des Instituts wieder auf 1000 Thaler gebracht ist. Hiervon müssen die Ausgaben für Heizung und Beleuchtung, für Vervollständigung der Sammlungen und Instandhaltung resp. Beschaffung der chemischen Apparate, ferner alle die Kosten bestritten werden, welche die chemischen Experimentalvorlesungen und der praktische Unterricht im Laboratorium verursachen.

Von Vielen, selbst von hiesigen Universitätsangehörigen, wird der jährliche Verlag des chemischen Instituts von 1000 Thalern für exorbitant hoch erachtet, während er in Wirklichkeit zur Bestreitung der allernothwendigsten Ausgaben kaum ausreicht. Wer die heutigen Bedürfnisse der chemischen Lehranstalten kennt, zumal solcher, wo sich der Unterricht nicht bloss auf die chemische Analyse, welche den geringsten Kostenaufwand verursacht und auf ähnliche elementare Arbeiten beschränkt, sondern wo, wie hier, die Studirenden ihre chemische Ausbildung vollenden, wird dies vollkommen begreifen.

Vergleicht man die jährlichen Verlagssummen, welche auf

---

ein bischen genauer besehen hat, wird mir hierin vollkommen Beifall geben."

Ist es schon an und für sich ungehörig, dass ein Theil der Professoren über die Desiderien anderer Professoren zu Gericht sitzt, was zudem auch auf das collegialische Verhältniss störend einwirkt, so kann diese Einrichtung der Universität noch viel weniger zum Vortheil gereichen, wenn solche, wie hier seit mehreren Jahrzehnten der Fall ist, meist aus Theologen, Philologen und specifischen Juristen zusammengesetzte Behörden kein einziges wirklich sachverständiges Mitglied besitzen.

Die Universität hat hierdurch grossen Schaden gelitten. Glücklicherweise hat die Staatsregierung, auf diese Missstände aufmerksamer geworden, in neuerer Zeit angefangen, das Curatorium für die Universitäts-Institute selbst in die Hand zu nehmen, was für diese bereits die besten Früchte getragen hat. Auch das chemische Institut verdankt dieser Beschränkung der Selbstverwaltung der Universität sowohl die neue locale Einrichtung wie auch die endliche Ordnung seines Haushalts. Aehnlicher Fürsorge haben sich in neuester Zeit auch andere Institute zu erfreuen. Die Universität ist hierfür der Staatsregierung zu grossem Danke verpflichtet. Möchte dieselbe jene Zwischenbehörden nach und nach gänzlich beseitigen.

unseren Universitäten überhaupt für die chemischen Lehranstalten ausgeworfen sind, mit denjenigen mancher anderer Universitäts-Institute, so überzeugt man sich leicht, dass jene im Vergleich zu diesen fast stiefmütterlich bedacht sind. Die anatomischen Institute, die Pflanzengärten, die Kliniken etc. sind, wie billig, durchweg so reichlich dotirt, dass sie den Studirenden, welche in diesen Anstalten Unterricht und gründliche Ausbildung suchen, alles dazu erforderliche Material darbieten, ohne dass dieselben aus eigenen Mitteln etwas dazu beizusteuern brauchen.

Nicht in gleicher Weise ist überall das Studium der Chemie begünstigt. Die Geldmittel, welche der Staat dem chemischen Laboratorium gewährt, reichen lange nicht aus, um die Chemie Studirenden selbst mit den allernöthigsten Hülfsmitteln des Unterrichts ausreichend zu versehen. Einen grossen Theil des Allernothwendigsten und Alles, was darüber hinausgeht, müssen dieselben aus eigenen Mitteln beschaffen, wodurch das Studium der Chemie so ungemein kostspielig wird.

Schon vor 20 Jahren hat sich Liebig über dieses ungleiche Verhältniss dahin ausgesprochen, dass der Staat den Aufwand, welchen der Unterricht in den Universitäts-Laboratorien verursacht, ebenso auf sich nehmen müsse, wie den anderer Lehranstalten.

Es dürfte die Zeit nicht mehr sehr fern sein, wo diese Hoffnungen verwirklicht werden. Liegt es doch zudem durchaus im Interesse des Staates selbst, das Studium gerade der Wissenschaft zu erleichtern und zu unterstützen, welche mehr wie jede andere stets neue Quellen des materiellen Wohlstandes erschliesst.

In Marburg würde unter den jetzigen Verhältnissen eine Erhöhung des jährlichen Fonds für das chemische Institut um etwa 400 Thaler, also kaum die Gleichstellung mit dem Verlag des anatomischen Instituts nöthig sein, um den Chemie Studirenden die zu ihrer Ausbildung nöthigen wissenschaftlichen Hülfsmittel im gleichen Maasse zu gewähren, wie sie dieselben in jenem Institute erhalten. Marburg kann und wird natürlich nicht den Anfang dazu machen, wenn aber die

grösseren Universitäten vorangehen, so können die kleineren nicht wohl zurückbleiben.

Um das unter diesen Verhältnissen sehr kostspielige Studium der Chemie den Studirenden möglichst zu erleichtern, ist hier die Einrichtung getroffen, dass an die Praktikanten alle Utensilien und Materialien, welche sie vom Laboratorium nicht frei geliefert erhalten, aus den Vorräthen des letzteren zu den billigsten Preisen abgegeben werden, und dass Alles, was sie unversehrt wieder zurückliefern, zu dem gleichen Preise wieder angenommen wird.

METHODE DES CHEMISCHEN UNTERRICHTS.

Wer ein chemisches Laboratorium längere Zeit geleitet hat, sammelt bezüglich der Unterrichts-Methoden Erfahrungen, welche häufig nur den eigenen Schülern zu Gute kommen, aber durch weitere Mittheilung auch Anderen nutzbar gemacht werden sollten. Wie sehr solche Mittheilungen hier und da erwünscht sind, folgere ich daraus, dass ich schon oft, besonders von fremden nicht deutschen Chemikern, darum befragt worden bin, wie im hiesigen Laboratorium der Unterricht der Anfänger und auch der weiter Fortgeschrittenen geleitet werde. Dieses veranlasst mich, meine in vieljähriger Praxis darüber gesammelten Erfahrungen an dieser Stelle niederzulegen.

Was in den akademischen chemischen Laboratorien gelehrt werden soll, darüber herrscht, nachdem Liebig[1]) den Weg

---

[1]) Liebig äussert sich darüber in einer 1840 bei Vieweg in Braunschweig erschienenen Broschüre: Ueber das Studium der Naturwissenschaften, S. 38 ff. wie folgt:

„Der Unterricht der Chemie in den Laboratorien der Gewerbe- und polytechnischen Schulen ist an den meisten Orten äusserst mangelhaft.

dazu deutlich vorgezeichnet hat, jetzt bei der Mehrzahl der Chemiker Uebereinstimmung, nicht in gleichem Maasse aber auch darüber, wie die Chemie gelehrt werden soll.

Ein wahrhaft wissenschaftlicher Unterricht soll fähig und empfänglich für alle und jede Anwendung machen, und mit der Kenntniss der Grundsätze und Gesetze der Wissenschaft sind die Anwendungen leicht, sie ergeben sich von selbst. Nichts ist nachtheiliger und schädlicher, als wenn der Materialismus oder die Nützlichkeitsprincipien in irgend einer Lehranstalt Wurzel fassen, wenn Institute, deren Zweck es ist, die Schüler in den Wegen zu unterrichten, die man einschlägt, um einen Gedanken, oder das Begriffene, Erlernte in einer Erscheinung (durch einen Versuch) auszudrücken, wenn sie dazu benutzt werden, um Seifensieder, Branntweinbrenner oder Schwefelsäure-Fabrikanten aus Kindern zu bilden. Alles dieses vernichtet gänzlich den Zweck des Institutes. Ich habe viele Laboratorien und Gewerbschulen gesehen und in den meisten, je nach den besonderen Liebhabereien der Lehrer, die verschiedenartigsten chemischen Gewerbe in kleinem Maassstabe ausgeführt gesehen. Diese Spielereien verzehren den Fond der Anstalten, ohne auch nur im Entferntesten zu nützen".

„Ich habe bei Allen, welche das hiesige Laboratorium technischer Zwecke wegen besuchten, Söhnen von Fabrikanten oder Personen, die sich für die Industrie bestimmten, eine vorherrschende Neigung gefunden, sich mit Arbeiten der angewandten Chemie zu beschäftigen. Mit einer Art von Furcht und Besorgniss folgen sie gewöhnlich meinem Rathe, alle diese zeitversplitternden Tagelöhnerarbeiten bei Seite zu setzen, und sich lediglich mit der Art und Weise bekannt zu machen, wie rein wissenschaftliche Fragen lösbar sind und gelöst werden müssen. Ihr Verstand lernt leicht und schnell die besten Mittel auffinden, sie sind es selbst, die sie den Umständen anpassen und modificiren; alle Operationen, alle Analysen, die zur Ausmittelung eines gewissen Verhaltens dienen, welche angestellt werden müssen um die Bedingungen zur Lösung der Aufgabe zu erforschen, sie haben einen bestimmten Zweck, eine jede erhält einen gewissen Reiz, der aller Ermüdung vorbeugt, und ist die Frage wirklich gelöst, so kennen sie damit die Mittel und Wege, um alle andere ähnliche Zwecke zu erreichen. Ich kenne viele davon, welche jetzt an der Spitze von Soda-, von Schwefelsäure-, von Zucker-, von Blutlaugensalz-Fabriken, von Färbereien und anderen Gewerben stehen; ohne je damit zu thun gehabt zu haben, waren sie in der ersten halben Stunde mit dem Fabrikationsverfahren aufs Vollkommenste vertraut, die nächste brachte schon eine Menge der zweckmässigsten Verbesserungen. Sie waren daran gewöhnt, bei allen ihren Arbeiten im Laboratorium sich die genaueste und zuverlässigste Kenntniss aller Materien zu erwerben, die in ihren Arbeiten zur Anwendung kamen; sie hatten als die unvermeidlichste Bedingung zur Vermeidung von Irr-

Für diejenigen, welche regen Eifer und entschiedenes Talent für chemische Studien haben, ist es von geringerer Bedeutung, ob sie mehr oder weniger guten Unterricht geniessen, bei der Mehrzahl jedoch ist gerade die Methode des Unterrichts von erheblichem Einfluss auf den Grad sowohl der Fortschritte und des Eifers, wie auch auf die Zeit, welche sie auf ihre Studien verwenden. Dieser letzte Punkt kommt um so mehr in Betracht, als gegenwärtig noch das chemische Studium einen beträchtlichen Kostenaufwand verursacht, und es für Viele nicht gleichgültig ist, ob sie früher oder später ihre Studien beenden.

Bei der Chemie liegt der Schwerpunkt des Unterrichts nicht wie bei anderen Disciplinen in den Vorlesungen, sondern in den praktischen Arbeiten des Laboratoriums. Zwar ist es, wenn man das Laboratorium mit einigem Nutzen besuchen will, absolut nothwendig, dass zuvor ein Vorlesungs-Cursus über anorganische Experimentalchemie absolvirt wird, und können diese Vorlesungen durch Nichts, selbst nicht durch die fleissigste Benutzung chemischer Lehrbücher allein ersetzt werden — aber selbst nach mehrmaligem Hören derselben gewinnt daraus der Anfänger nicht mehr als eine oberflächliche Bekanntschaft mit den Rudimenten der Wissenschaft. Wirkliche chemische Erfahrungen mit der Fähigkeit, sie zu gebrauchen, erwirbt man erst durch eigenes Arbeiten im Laboratorium.

Der praktische Cursus wird allgemein mit Erlernung der qualitativen chemischen Analyse unorganischer Körper begonnen. Der Schüler hat hiervon zweifachen Nutzen. Einmal wird er frühzeitig mit den analytischen Methoden vertraut, deren genaue Kenntniss für ein weiteres Fortschreiten unerlässlich nothwendig ist, sodann befestigt er gerade durch diese praktisch-analytischen Uebungen im weitesten Umfange und bes-

---

thümern die Nothwendigkeit einsehen lernen, die gebildeten Producte einer gründlichen Untersuchung in Beziehung auf ihre Zusammensetzung zu unterwerfen, woraus sich von selbst die Quelle der Fehler, die Beseitigung der Verluste, die Verbesserung der Apparate, die Vervollkommnung des Verfahrens ergab."

ser als durch andere chemische Arbeiten in seinem Gedächtniss das in den Vorträgen Gelernte, und was das Wichtigste ist, er gewinnt dadurch Sicherheit in der Erklärung chemischer Vorgänge.

Es giebt eine Anzahl mehr oder weniger guter, mit Reactionstabellen versehener gedruckter Leitfaden zur Erlernung der qualitativen chemischen Analyse, welche den Anfänger bei einigem Fleiss in den Stand setzen, selbst unter dürftiger mündlicher Anleitung durch eine Reihe vorschriftsmässiger Reactionen und durch genaue Befolgung gewisser Regeln die Bestandtheile unorganischer Verbindungen zu ermitteln.

Ich verwerfe diese gedruckten Leitfaden zum Gebrauch im Laboratorium gänzlich. Die Anfänger lernen sich an den Gebrauch derselben leicht so gewöhnen, dass sie ihnen ganz unentbehrlich werden, und es nachher besonderer Mühe und längerer Zeit bedarf, sie dahin zu bringen, dass sie auf eigenen Füssen stehen. Ist dabei gar der mündliche Unterricht mangelhaft, dann wird das Arbeiten nach gedruckten Anweisungen häufig zu einer rein mechanischen gedankenlosen Operation. Ich habe öfter Gelegenheit gehabt, junge Leute kennen zu lernen, welche nach ein-, selbst anderthalbjährigem Cursus — um hier etwas mehr in das Detail einzugehen — die einzelnen Gruppen der Metalloxyde und auch die Glieder dieser Gruppen nach gegebenen Schablonen von einander zu trennen gelernt haben, auch wissen, dass man z. B. nach Fällung von Baryt, Strontian und Kalk die Magnesia mittelst phosphorsauren Natrons und Ammoniak erkennt, die aber von dem chemischen Vorgange dieses Processes oder von der Zusammensetzung der gefällten Magnesia-Verbindung keine Kenntniss haben. Sie wundern sich auch zu hören, dass, was in ihrer Schablone nicht in Betracht kommt, nicht bloss die Magnesia, sondern auch Baryt und Kalk durch phosphorsaures Natron gefällt werden. Es ist mir häufig vorgekommen, dass so geschulte Analytiker zwar wissen, dass Kupferoxydhydrat beim Kochen mit Wasser schwarz wird, aber nie sich um die Ursache dieser Erscheinung gekümmert haben, welche erst daraus, dass Manganoxydul und Zinkoxyd mit Kalilauge zu trennen vorgeschrieben

ist, erfahren, dass das Zinkoxyd in Kalilauge löslich ist, und welche von den mancherlei Trennungsmethoden des Eisenoxyds und Manganoxyduls nur die eine in der Schablone aufgeführte mit Ammoniak und Salmiak kennen.

Der erste Unterricht im Laboratorium ist meist für den ganzen späteren chemischen Bildungsgang entscheidend. Im hiesigen Laboratorium wird daher principiell grosse Sorgfalt darauf verwandt, dass die Anfänger jede Reaction durch eine chemische Gleichung interpretiren lernen, und dass sie vom ersten Tage ihres Eintritts an sich gewöhnen, von den Erscheinungen, welche sie selbst hervorrufen, sich genaue Rechenschaft zu geben.

An Stelle des gedruckten Leitfadens lasse ich eine sorgfältige mündliche Unterweisung treten, und veranlasse sie, die einzelnen Reactionen, nachdem sie genau erklärt sind, tabellarisch kurz selbst aufzuzeichnen. Sie gewinnen dadurch einen selbst geschriebenen Leitfaden, und damit zum späteren Nachschlagen, so lange dies überhaupt nöthig ist, einen viel vertrauteren Führer, als jedes gedruckte Compendium ist.

Diese Art des Unterrichts ist allerdings besonders anfangs sehr zeitraubend und erfordert viel Mühe und Geduld, auch eine grössere Anzahl von Lehrkräften als gewöhnlich die chemischen Institute besitzen, aber sie trägt die besten Früchte, insbesondere gewinnt dabei der Schüler Sicherheit und Selbständigkeit.

Was den speciellen Gang des analytischen Unterrichts anlangt, so machen sich die Schüler nach zuvor erhaltener allgemeiner Unterweisung zuerst mit dem Verhalten der basischen Metalloxyde gegen die allgemeinen Reagentien bekannt, zu welchem Zwecke ihnen, wo es angeht, die Metalle selbst in die Hand gegeben werden. In gleicher Weise lernen sie sodann das Verhalten der unorganischen Säuren kennen. Hiernach erhalten sie, ohne dass sie zuvor erfahren, was sie untersuchen, die nämlichen Basen und Säuren nochmals in einfachen Salzen zur Prüfung. Bei dieser ersten Wiederholung prägt sich die Masse der zu behaltenden Erscheinungen dem Gedächtnisse schon ziemlich fest ein.

Ist jenes Pensum absolvirt, so werden ihnen einfache, später complicirtere Mischungen gegeben, an denen sie die Trennungsmethoden kennen lernen, und wobei sie zugleich Gelegenheit haben, die Reactionen der einfacheren Verbindungen (Basen und Säuren) nochmals vor ihren Augen vorüber gehen zu lassen.

Bei der Auswahl der für die Uebungsanalysen bestimmten complicirteren Gemische ist darauf Bedacht genommen, dass die Gemengtheile sich durch verschiedene Lösungsmittel trennen lassen, um so den Schüler frühzeitig dazu anzuhalten, dass er nicht bloss die entfernteren, sondern auch die näheren Bestandtheile resp. Gemengtheile solcher gemischter Substanzen zu ermitteln und anzugeben lernt, so wie auch darauf, dass solche Metalloxyde, für deren Trennung es mehrere gute Methoden giebt, z. B. Eisenoxyd und Manganoxydul, Magnesia und die Alkalien, die phosphorsauren Salze etc., in passend modificirter Form sich einige Male wiederholen. Den Beschluss machen einzelne theils seltener vorkommende Verbindungen, theils solche, für deren analytische Untersuchung besondere Wege eingeschlagen werden, z. B. die Wolfram-, Molybdän-, auch Lithiumverbindungen, ferner Fluormetalle, Schwerspath, Pechblende, Ferrocyanverbindungen etc.

Alle diese Uebungsanalysen vertheilen sich auf etwa 110 Nummern. Dieselben sind für diejenigen bestimmt, welche sich allgemeine chemische Kenntnisse erwerben wollen. Solche, welche die Chemie als Hülfswissenschaft zu einem Zwecke studiren, für welchen eine so allseitige Bekanntschaft mit den analytischen Methoden nicht erforderlich ist, erhalten mit besonderer Rücksicht auf die speciellen Ziele, welche sie verfolgen, eine ausgewählte kleinere Anzahl von Uebungsanalysen. Man kann z. B. den Mediciner und Landwirth füglich mit Analysen von Kobalt- und Nickel-, Wolfram- und Molybdänverbindungen verschonen, welche der Berg- und Hüttenmann nicht vernachlässigen darf.

Zu keiner Zeit hat der Chemie Studirende eine so grosse Menge von Thatsachen ins Gedächtniss aufzunehmen, wie im Anfange des analytischen Cursus. Kommt hierbei dem Gedächt-

niss auch die Autopsie und das Selbsthervorbringen der Erscheinungen zu Hülfe, so ist doch das Material so umfangreich, dass die Kraft und Geduld des Anfängers leicht erlahmen würde, wenn er wie bei seinen späteren chemischen Studien Tag für Tag viele Stunden auf diese Arbeiten verwenden müsste.

Ich rathe deshalb Allen, welche den praktisch-chemischen Cursus beginnen, sich wenigstens in der ersten Hälfte des Semesters auf ein nur zweistündiges tägliches Praktikum zu beschränken, und denjenigen, welche die Chemie als Hauptfach betreiben, dass sie wo möglich in den ersten Semestern, wo ihnen die meiste freie Zeit bleibt, die Hülfswissenschaften, Physik, Mathematik, Mineralogie, Geologie u. a. m., absolviren, damit sie in späteren Semestern die ungetheilte Zeit auf die chemischen Arbeiten im Laboratorium verwenden können.

Bei obiger Methode des analytischen Unterrichts sind die Anfänger gewöhnlich schon gegen Mitte des Semesters so weit vorgerückt, dass sie einer beständigen mündlichen Unterweisung nicht mehr in dem Grade wie anfangs bedürfen, und dass sie eine gewisse Selbstständigkeit erlangt haben. Sie bringen es bei einigem Fleiss meist so weit, dass sie am Ende des Semesters die Gemengtheile nicht bloss der einfacheren, sondern auch von complicirteren Mischungen zu bestimmen und von einander gut zu trennen verstehen.

Die Praktikanten absolviren, wenn sie im darauf folgenden Semester den grösseren Theil des Tages auf ihre praktisch-chemischen Arbeiten verwenden können, den qualitativ-analytischen Cursus bei einigem Fleisse meist schon in der Mitte dieses zweiten Semesters. Sie gehen dann sofort zur quantitativen unorganischen Analyse über, welche etwa die Zeitdauer eines ganzen Semesters zur gründlichen Erlernung in Anspruch nimmt, so dass sie schon gegen Mitte des dritten praktischen Semesters ihre Kenntnisse nach anderen Richtungen hin erweitern können.

In manchen Laboratorien wird auf die Ausbildung der Chemie Studirenden in der qualitativen und insbesondere in

der quantitativen Analyse viel längere Zeit verwandt. Unzweifelhaft gewinnen sie dadurch eine noch grössere Uebung und Sicherheit und auch umfassendere Bekanntschaft mit den zahlreichen analytischen Methoden; ich bin indessen der Meinung, dass die analytische Chemie nicht Selbstzweck, sondern Mittel zum Zweck ist. Wer daher in der qualitativen Analyse gut geschult ist, und sich in der quantitativen Analyse zugleich mit gehöriger Sicherheit und Genauigkeit im Analysiren solide experimentelle Bekanntschaft mit einer Reihe der wichtigsten Trennungsmethoden erworben hat, darf sich meines Erachtens in der Regel damit begnügen. Ist es doch auch demjenigen, welcher seine Kenntnisse durch Darstellung von chemischen Präparaten erweitern will, nicht möglich, alle Classen der verschiedenen chemischen Verbindungen gleichmässig durchzuarbeiten.

Wer bei einigem Fleiss und guter Anlage ein ganzes Semester lang auf die quantitative analytische Chemie verwendet, erwirbt sich in dieser Zeit leicht die Gewandtheit und Erfahrung, welche ihn befähigen, später auch solche Verbindungen genau zu analysiren, die zufällig noch nicht durch seine Hände gegangen sind, und für specielle Fälle, wo die allgemeinen Vorschriften nicht ausreichen, sich geeignete Methoden selbst auszudenken.

Abgesehen davon, dass alle späteren Arbeiten beständig Gelegenheit geben, die erworbenen analytischen Erfahrungen in Anwendung zu bringen, halte ich zu lange fortgesetzte Beschäftigung mit der chemischen Analyse auch darum für überflüssig und geradezu für nachtheilig, weil insbesondere die quantitative Analyse dem Geiste zu wenig Nahrung giebt und leicht ermüdet.

Mit Rücksicht hierauf lasse ich die Praktikanten, sobald sie sich einiger Maassen mit der Gewichtsanalyse bekannt gemacht haben, zumal die analytischen Operationen die Zeit nie ganz ausfüllen, zwischendurch gern schon chemische Präparate darstellen, womit sie sich dann später eine Zeit lang ausschliesslich beschäftigen.

Das Darstellen von Präparaten hat für sie einen zweifachen

Nutzen. Sie erlangen dadurch in der Zusammenstellung complicirter chemischer Apparate und überhaupt im Experimentiren Uebung, und erwerben sich dabei genauere Bekanntschaft auch mit solchen Körpern, welche von den analytischen Methoden weniger berührt werden. Dies trifft weiterhin insbesondere die organischen Verbindungen.

Diese Arbeiten lasse ich hier und da durch maassanalytische Versuche unterbrechen, nicht bloss der Abwechselung wegen, sondern auch deshalb, weil sich das Interesse sowohl an den Darstellungen, wie auch an dem maassanalytischen Verfahren steigert, wenn durch letzteres sofort die Controle über die Güte und Reinheit selbst dargestellter Verbindungen geführt wird.

Diejenigen Schüler, welche sich speciell der Chemie widmen, oder welche, wie der Physiolog, der chemische Fabrikant u. a. für ihre speciellen Zwecke gründlicher Kenntnisse der organisch-chemischen Verbindungen bedürfen, beginnen, nachdem sie inzwischen einen Vorlesungscours über organische Chemie gehört haben, mit der Darstellung chemischer Präparate aus diesem Gebiete, wobei sie dann gelegentlich auch die organische sogenannte Elementaranalyse ausführen lernen, welche, wie ich vielfach erfahren habe, ihnen ein viel grösseres Interesse abgewinnt, wenn sie dieselbe auf selbst bereitete Verbindungen anwenden, wodurch ihnen die Resultate doppelt werthvoll sind.

Ich lege bei der Auswahl der von den Praktikanten darzustellenden Präparate Gewicht darauf, dass sie sich auf diese Weise mit den wichtigsten Gliedern der verschiedenen Körperclassen vertraut machen. Durch die Erfahrungen, welche sie hierbei sammeln, erlangen sie einen Ueberblick über das Gesammtgebiet der Chemie, der sie befähigt, sich nachher überall gut zu orientiren.

Die Bestimmung der chemischen Laboratorien ist, was Liebig vor dreissig Jahren schon ausgesprochen hat, nicht die, dass der Chemie studirende Pharmaceut Medicin, der Landwirth Dünger, der Techniker Soda oder Seife fabriciren und

der Hüttenmann Erze ausbringen lerne, sie besteht vielmehr darin, dass alle, gleichviel ob sie Chemiker von Fach sind, oder ob sie von der Chemie als Hülfswissenschaft irgend welche Anwendung zu machen beabsichtigen, die Befähigung erlangen, chemische Fragen geschickt zu behandeln, die entgegentretenden Schwierigkeiten mit den einfachsten Mitteln zu beseitigen, und aus den gewonnenen Resultaten richtige Schlüsse zu ziehen, mit einem Worte, dass sie chemisch denken lernen.

Darin liegt das Geheimniss der berühmten Giessener Schule, aus welcher eine so grosse Anzahl bedeutender Männer hervorgegangen ist, dass Liebig seine Schüler zum Selbstdenken anzuregen, und ihnen, indem sie seine Ideen ausführten, den Geist der Wissenschaft einzuimpfen verstand.

Die Erreichung dieses Zieles, wofür sich freilich allgemeine Regeln und Vorschriften um so weniger geben lassen, als dabei immer sehr viel auf die Individualität des Lehrers sowohl wie der Schüler ankommt, ist die höchste Aufgabe des academischen Lehrers.

Den weit genug vorgeschrittenen Schülern, welche sich mit der analytischen Chemie in ihrem ganzen Umfange hinlänglich vertraut gemacht, und durch Darstellung zahlreicher chemischer Präparate sich einen Schatz von Erfahrungen gesammelt haben, empfehle ich — was übrigens kaum nöthig ist, da schon der eigene Trieb sie dahin führt — gute chemische Original-Abhandlungen gründlich zu studiren, und lasse sie zugleich die Ausführung einer abgerundeten Untersuchung im Laboratorium wiederholen, oder nach dem Muster einer vorhandenen Arbeit eine andere kleine Untersuchung ähnlichen Inhalts vornehmen. Sie lernen so am besten, wie chemische Fragen anzufassen sind und experimentell behandelt werden, und gelangen dann bald dahin, chemische Aufgaben auch ohne Musterbild selbstständig zu lösen, bis sie endlich bei einigem Talent selbst sich wissenschaftliche Aufgaben zu stellen lernen.

Wer es dahin gebracht hat, gegebene chemische Fragen aus dem Bereiche der allgemeinen Chemie experimentell ge-

schickt zu beantworten, wird leicht im Stande sein, auch technisch-, überhaupt praktisch-chemische Probleme zu lösen, sei es als Fabrikant, sei es als Hüttenmann oder Landwirth, eben weil er chemisch hat denken lernen. Sehr richtig sagt Liebig: „ich kenne deren Viele, welche jetzt an der Spitze von Soda- oder Zuckerfabriken, von Färbereien und anderen Gewerken stehen; ohne je damit zu thun gehabt zu haben, waren sie in der ersten halben Stunde mit dem Fabrikationsverfahren aufs Vollkommenste vertraut, die nächste brachte schon eine Menge der zweckmässigsten Verbesserungen ff.“ *) Auch ich habe dies bei meinen Schülern bestätigt gefunden.

Die Aufgaben, welche ich den vorgeschrittenen Praktikanten zur Uebung im selbstständigen Arbeiten gebe, werden zumeist der theoretischen Chemie entnommen. Ein anderes Verfahren des Unterrichts, hiervon gänzlich verschieden, besteht darin, dass man den Praktikanten eine beliebige Pflanze oder Pflanzentheile mit Wasser oder Alkohol auskochen und prüfen lässt, was in dem Dekokt enthalten ist, oder dass man ihnen riechende flüchtige Stoffe enthaltende Wurzeln, Blüthen etc. übergiebt, um zu untersuchen, was durch Destillation daraus erhalten wird u. s. f. Diese sogenannte Apothekerchemie ist nichts Anderes als eine nach bestimmten Regeln ausgeführte Experimentirkunst, wobei der Schüler mechanisch arbeiten aber nicht denken lernt, weshalb ich Arbeiten dieser Art principiell fast ganz ausschliesse — sie müssten denn einen bestimmten pflanzenphysiologischen Zweck haben —, um so mehr als ich die Erfahrung gemacht habe, dass angehende junge Chemiker, welche auf diesem Wege ein kleines Resultat gewonnen haben, ihre Kräfte gern überschätzen und sich für befähigt halten, wissenschaftliche chemische Untersuchungen zu machen.

Es wird von den academischen Lehrern der Chemie, welche ihre Schüler weiter als über die Anfangsgründe hinaus auszubilden haben, als eine nicht ganz leichte Aufgabe angesehen, für dieselben passende Gegenstände zur Bearbeitung auszu-

*) Vergl. die Note S. 18.

wählen. Die Schwierigkeit liegt meines Erachtens viel weniger darin, überhaupt gute Ergebnisse versprechende Themata aufzufinden, denn deren bieten sich stets genug dar, als vielmehr darin, die Aufgaben so zu wählen, dass sie dem Bildungsgrad des Schülers gerade angemessen sind. Hierbei ist zugleich noch ein anderes Ziel ins Auge zu fassen, dass nämlich aus der Lösung der gestellten Aufgaben auch die Wissenschaft einen Gewinn ziehe. Ich habe diesem Punkt stets besondere Beachtung geschenkt, zumal auch keine Arbeit geeigneter ist den Eifer des Schülers anzufeuern, als diejenige, welche ihm das Bewusstsein giebt, damit zur Förderung der Wissenschaft ein Scherflein beigetragen zu haben.

Auf diese Weise ist die grösste Zahl der im Nachfolgenden zusammengestellten Arbeiten entstanden.

DIE CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

Die folgenden Blätter enthalten den mit Zusätzen versehenen wörtlichen Abdruck der in den Journalen zerstreut liegenden Untersuchungen, welche seit dem Jahre 1859 im hiesigen Laboratorium ausgeführt sind. Diese Arbeiten, so verschiedenartig auch die Gegenstände, über welche sie sich verbreiten, sein mögen, stehen unter sich doch im nahen Zusammenhange, da sie mit wenigen Ausnahmen ein gemeinschaftliches Ziel verfolgen, und grösstentheils in der Absicht unternommen sind, die Hypothese über die Constitution der organischen chemischen Verbindungen experimentell näher zu begründen und weiter zu verfolgen, welche ich im Jahre 1860 in der unter dem Titel: „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen" in den Annalen der Chemie Bd. CXIII, S. 293 veröffentlichten Abhandlung ausführlich dargelegt, und welche in ihren Grundzügen ich in Gemeinschaft mit Frankland schon in dem im Jahre 1857 (Bd. CI, S. 257 der Annalen der Chemie) erschienenen Aufsatz „Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone etc. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure" mitgetheilt habe.

An der Begründung jener Hypothese hat Frankland

überhaupt einen sehr grossen und jedenfalls einen grösseren Antheil, als allgemein bekannt zu sein scheint.

Nachdem die ehemalige Radikaltheorie mit elektrochemischer Basis durch die Entdeckungen erschüttert war, welche die ältere Typentheorie ins Leben riefen, und nachdem auch diese mit ihrem extremen Grundsatz, dass die chemischen Eigenschaften der Verbindungen weniger von der Natur der elementaren Bestandtheile als vielmehr von der Lagerung derselben abhängig sei, sich als unhaltbar erwiesen hatte, bemächtigte sich einer Anzahl von Chemikern, und unter ihnen besonders Gerhardt und seiner Anhänger ein Indifferentismus gegen alle auf die rationelle Zusammensetzung der chemischen Verbindungen bezügliche Fragen, welcher noch heute in der bald hernach aufgetauchten neueren Typentheorie nachklingt.

Mit der Radikaltheorie warf Gerhardt zugleich auch die zusammengesetzten Radikale über Bord, und die Bestrebungen, welche auf die Gewinnung eines tieferen Einblicks in die chemische Constitution der zusammengesetzten Radikale wie ihrer Verbindungen gerichtet waren, verspottend*), begnügte er sich damit, für die chemischen Verbindungen solche symbolische Ausdrücke (die sogenannten synoptischen Formeln mit positiven und negativen Grössen) zu finden, welche ihre Beziehungen zu andern verwandten Stoffen scheinbar am besten verdeutlichen.

Die Chemie war indessen schon damals für die wissenschaftlichere, physiologische Behandlung reif, wozu längst, insbesondere von Berzelius die Richtung vorgezeichnet war.

Konnte auch der von Berzelius verfochtene Grundsatz, die Radikale der organischen Chemie seien unveränderliche, durch den elektrochemischen Gegensatz der sie zusammensetzenden Elemente entstandene Atomgruppen, nicht mehr aufrecht erhalten werden, so lag darin doch kein Grund, hier-

*) Vergl Comptes rendus des traveaux de Chimie par Laur Gerhardt, 1851, S. 67.

mit zugleich auch die ganze Radikaltheorie fallen zu lassen. Ich habe deshalb im Jahre 1850 die Annahme zu begründen versucht*), dass die organischen Radikale, ohne zu zerfallen, Substitutionen des Wasserstoffs durch andere Elemente gestatten, und dass hierdurch secundäre Radikale entstehen, deren Verbindungen häufig noch ähnliche Eigenschaften wie die der primären Radikale besitzen.

An die Berzelius'sche Paarlingstheorie mich anlehnend, und auf die inzwischen fast unwiderleglich bewiesene folgewichtige Hypothese mich stützend, dass die Essigsäure Methyl als näheren Bestandtheil fertig gebildet enthält, habe ich damals folgende Grundsätze ausgesprochen:

dass in den Acetylverbindungen ein Acetylradikal wirklich existirt, dass dieses jedoch nicht vier gleichwerthige Atome Kohlenstoff enthält, sondern dass es aus zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist, worin jene beiden Kohlenstoffatome ausschliesslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. bilden;

dass in gleicher Weise die übrigen fetten wie auch die aromatischen Säuren constituirt sind;

dass ferner auch die bis dahin als gepaarte Unterschwefelsäuren betrachteten Säuren eine ähnliche Constitution besitzen, nämlich als Oxydhydrate gepaarter Schwefelradikale zu betrachten sind, welche dieselben Alkoholradikale als Paarlinge enthalten, die in den fetten und aromatischen Säuren als solche auftreten;

dass in den Paarlingen aller dieser Verbindungen Wasserstoffatome durch Chlor, Untersalpetersäure etc. ohne Auflösung der Atomgruppen ersetzt werden können;

dass endlich auch das Kakodyl und die von Frankland entdeckten Organometalle zu jener Classe gepaarter Radikale gehören.

Aus diesen Ideen haben sich allmälig die Ansichten ent-

*) Annalen der Chemie Bd. LXXV, S. 211 u. Bd. LXXVI, S. 1 ff.

wickelt, welche ich neun Jahre später in der Seite 112 abgedruckten Abhandlung „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen" niedergelegt habe, und welche ich, in einzelnen Punkten modificirt, heute noch festhalte.

Eine grosse Schwäche jener Hypothese der gepaarten Radikale bestand in der unklaren Vorstellung von der chemischen Verbindungsweise der sogenannten Paarlinge. Es ist Frankland's Verdienst, hierüber zuerst Licht verbreitet, und damit zugleich den Begriff der Paarung ganz beseitigt zu haben, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten (Atomität) zukommen.

Frankland machte zuerst darauf aufmerksam*), dass das mit 2 Atomen Methyl gepaarte Arsen im Kakodyl im günstigsten Falle nur 3 Atome Sauerstoff aufnehmen kann, und dass eben so das Zinn in dem aus 1 Atom Aethyl und 1 Atom Zinn zusammengesetzt betrachteten Stannäthyl nur ein Atom Sauerstoff, das Antimon im Stibäthin nicht mehr als zwei Atome Sauerstoff zu binden vermag, während das Arsen, Zinn und Antimon für sich eine grössere Anzahl Sauerstoffatome sättigen. Es fiel demselben hierbei noch weiter auf, dass in der Kakodylsäure, dem Stannäthyloxyd und Stibäthinoxyd die Summe der Methyl- resp. Aethyl- und Sauerstoffatome jedesmal derjenigen Zahl gleich kommt, welche die höchste Sättigungscapacität der drei Elemente: Arsen, Zinn und Antimon, ausdrückt, so dass die Anzahl der Atome der Alkoholradikale in jenen Verbindungen die der fehlenden Sauerstoffatome jedesmal ergänzt.

Frankland erkannte hier einen inneren Zusammenhang der Erscheinungen und folgerte aus jenen und anderen Beobachtungen ähnlicher Art, dass die Affinität eines Elementes stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome (einatomiger Radikale) ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben befriedigt wird.

---

*) Annalen der Chemie, Bd. LXXXV, S. 367.

In diesem Satz liegt die erste Andeutung der Ideen über die Atomität der Elemente und die Beziehungen der organischen Verbindungen zu den unorganischen, welche wir, nachdem wir uns über die Bedeutung desselben verständigt und geeinigt hatten, längere Zeit zusammen verfolgten, und noch ehe unsere gemeinschaftlichen Versuche zu einem fertigen Resultat geführt hatten, im Jahre 1856 in der 1857 in den Annalen der Chemie Bd. CI, S. 257 abgedruckten, oben citirten Abhandlung veröffentlichten.

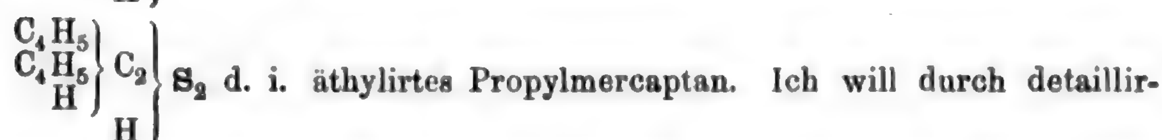
Wir theilten die Ueberzeugung, dass ähnlich wie die Kakodylsäure als Arsensäure aufzufassen ist, worin 2 Atome Methyl die Stelle von 2 Atomen Sauerstoff einnehmen, wie das Aethylzinnoxyd eines der beiden Sauerstoffatome des Zinnoxyds durch Aethyl ersetzt enthält, und wie endlich nach Hofmann's Entdeckungen die organischen stickstoffhaltigen Basen auf das unorganische Ammoniak zu beziehen sind, so auch in der Kohlensäure Substitutionen des Sauerstoffs durch Alkoholradikale müssen bewerkstelligt werden können. Wir zweifelten nicht, dass es uns gelingen werde, die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd durch geeignete Behandlung mit Zinkmethyl in Essigsäure und Aceton zu verwandeln, und in gleicher Weise auch im Schwefelkohlenstoff*) und Chlorkohlenstoff Schwefel

---

*) Aus den mir vorliegenden früheren brieflichen Notizen Frankland's theile ich hier mit, was meines Wissens nirgends veröffentlicht ist, dass Frankland damals durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Aethylzink, welche bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber bei 100° C. unter Ausgabe von Aethylengas kräftig auf einander einwirken, eine Reihe interessanter kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen erhalten hat, welche die Zusammensetzungsweise und alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen. Eine derselben hat die Zusammensetzung:



$\left.\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} C_2 \atop H \right\} S_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$ d. i. Propylmercaptan, eine andere die Formel:



$\left.\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} C_2 \atop H \right\} S_2$ d. i. äthylirtes Propylmercaptan. Ich will durch detaillirtere Mittheilung Frankland selbst nicht vorgreifen, da derselbe diese Arbeiten später vielleicht wieder aufnimmt.

resp. Chlor durch Alkoholradikale zu ersetzen. Wir hatten uns damals in diese Versuche getheilt; Frankland übernahm es, den Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff, ich, die Kohlensäure und das Chlorkohlenoxyd in jener Richtung zu prüfen.

Während wir noch mit diesen Untersuchungen beschäftigt, und dieselben zum Theil dem Abschluss nahe waren (vergl. S. 116), erschien eine Mittheilung*) von Wanklyn, nach welcher dieser die Umwandlung der Kohlensäure in Propionsäure durch Zufall ganz in der Weise erreicht hatte, wie sie unsere theoretischen Betrachtungen hatten voraussehen lassen. Hiermit war die eigentliche Cardinalfrage, deren Beantwortung wir uns vorgesetzt hatten, erledigt, und dies bestimmte uns, von der Fortsetzung unserer gemeinschaftlichen Versuche abzustehen.

Es ist bemerkenswerth, dass jener Entdeckung Wanklyn's von den Anhängern der neueren Typentheorie keine grosse Wichtigkeit beigelegt wird, obwohl sie zu den folgeschwersten Bereicherungen der Wissenschaft gehört, und in dieser Beziehung der Untersuchung Liebig's und Wöhler's über die Benzoylverbindungen, den Arbeiten Bunsen's über das Kakodyl, Frankland's Entdeckung der Organometalle und der von Hofmann bewirkten unmittelbaren Umwandlung des Ammoniaks in organische Amine an die Seite gestellt zu werden verdient. Sie ist gleich jenen Arbeiten ein Grundpfeiler des heutigen wissenschaftlichen Lehrgebäudes der organischen Chemie geworden.

Wanklyn's einfaches Experiment liefert den Fundamentalbeweis für die von Frankland und mir früher dargelegten Ansichten über die Beziehungen der fetten Säuren, Aldehyde, Acetone etc. zur Kohlensäure, und ist nachher eine unerschöpfliche Quelle neuer Entdeckungen geworden. Jenes Ergebniss hat nicht bloss über die organischen Derivate der Kohlensäure, des Kohlenoxyds und Grubengases, über die der Schwefelsäure und schwefligen Säure, sowie über die chemische Constitution der secundären und tertiären Alkohole und vieler anderer organi-

*) Annalen der Chemie, B. CVII, S. 125.

scher Verbindungen Aufschluss gegeben, sondern weiter auch über die Ursache der Atomität zusammengesetzter Radikale, über die Basicität der Säuren, und über zahlreiche Isomerien Licht verbreitet.

Diese und verwandte Fragen sind es, deren Untersuchung mich seit einer Reihe von Jahren ununterbrochen beschäftigt hat, und welche bei der experimentellen Bearbeitung stets neue interessante Gesichtspunkte in den Vordergrund brachten.

Ich würde dieses fruchtbare, noch lange nicht erschöpfte Feld nur dürftig haben bearbeiten können, hätte ich nicht das Glück gehabt, seit einer Reihe von Jahren unter meinen Schülern eine Anzahl tüchtiger und von echt wissenschaftlichem Geiste beseelter junger Chemiker zu besitzen, welche sich selbstständig an diesen Arbeiten betheiligt und meist sehr schöne Erfolge erzielt haben, wovon die nachstehenden Abhandlungen Zeugniss geben.

Es bedarf hiernach, wie ich glaube, keiner weiteren Erörterung darüber, wie es kommt, dass fast alle diese Arbeiten sich auf dem Gebiete der organischen Chemie bewegen, und verhältnissmässig nur wenige derselben, Gegenstände aus der anorganischen Chemie behandeln. Auch haben sich jene Arbeiten keineswegs über das ganze Gebiet der organischen Chemie erstreckt. Manche Theile derselben sind fast ganz unberührt geblieben, z. B. die Klasse der Organometalle, der organischen Derivate des Ammoniaks, die Glycole u. a. m. — So mancherlei interessante neue Anknüpfungspunkte für eingehende Untersuchungen diese Körper, zumal die Glycole und Organometalle darbieten (durch die erschöpfenden Untersuchungen Hofmann's ist das Feld der organischen Ammoniake fast ganz abgebaut), deren einige bezüglich der Organometalle ich schon in meinem Lehrbuche der organischen Chemie, Bd. II, S. 921, 942, 946 ff. angedeutet habe, so habe ich mich doch damit begnügt, die Arbeitskräfte des hiesigen Laboratoriums während der letzten Jahre auf die Inangriffnahme hauptsächlich zweier Gegenstände zu concentriren, nämlich auf die Untersuchung derjenigen organischen Verbindungen, welche den vieratomigen

Kohlenstoff und welche den zwei-, vier- und sechsatomigen Schwefel als Grundradikale besitzen.

Die einzelnen Abhandlungen folgen sich in chronologischer Ordnung zugleich mit Angabe des Jahres und der Zeitschrift, worin sie ursprünglich veröffentlicht sind. Alle mit H. K. unterzeichneten Zusätze und Anmerkungen sind nachträglich erst jetzt (1865) gemacht worden. H. K.

I.

Ueber die chemische Constitution der Milchsäure;

von H. Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 257; 1859.)

Nachdem Perkin und Duppa durch ihre unlängst veröffentlichte Arbeit [1]) über die Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure die von vielen Chemikern längst gehegte Vermuthung bestätigt haben, dass das Glycocol zur Essigsäure in gleicher Beziehung stehe, wie die Amidobenzoësäure: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ zur Benzoësäure: $HO.C_{12}H_5[C_2O_2]O$, und dass also das Glycocol nichts anderes als Amidoessigsäure: $HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ sei, ist selbstverständlich, wie auch schon Cahours ausgesprochen hat, das Alanin als Amidopropionsäure: $HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ und das Leucin als Amidocapronsäure: $HO.C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$ anzusprechen.

Die genannten Amidosäuren stimmen bekanntlich, wie in verschiedenen anderen Punkten, so namentlich auch darin überein, dass sie durch Behandlung ihrer wässerigen (nicht alkoholischen) Lösungen mit salpetriger Säure eine neue Reihe stickstofffreier Säuren liefern, die unter sich in ganz ähnlicher Beziehung stehen, wie die betreffenden Amidosäuren, und sich von diesen dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle des durch die salpetrige Säure zerstörten Amids 1 Atom Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff, also die Elemente von Wasserstoffsuperoxyd enthalten.

Diese und ähnliche Betrachtungen leiten zu der naheliegenden Vermuthung, dass die Glycolsäure, die Milchsäure und die Leucin-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVIII, S. 106.

säure gleiche chemische Constitution haben, wie die Oxybenzoësäure von Gerland, und dass sie zur Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure in dem nämlichen Verhältnisse stehen, wie jene Oxybenzoësäure zur Benzoësäure.

Nicht durch diese Beziehungen allein, sondern auch durch sorgfältige und genaue Erwägung des gesammten chemischen Verhaltens der Oxybenzoësäure, Glycolsäure, Milchsäure und Leucinsäure habe ich die Gewissheit erlangt, dass sie einfache Substitutionsproducte der primären Säuren: Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure sind, und zwar aus diesen ganz einfach durch Substitution von 1 Atom Wasserstoff im Radical durch 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd hervorgehen. Die Glycolsäure ist demnach als Oxyessigsäure: $HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$, die Milchsäure als Oxypropionsäure: $HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$, die Leucinsäure als Oxycapronsäure: $HO.C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$, und endlich die Oxybenzoësäure nach der rationellen Formel: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ zusammengesetzt zu betrachten.

Folgende Zusammenstellung der rationellen Formeln jener primären, und der abgeleiteten amidirten und Oxy-Säuren wird am besten ihre Beziehungen und obige Anschauung verdeutlichen:

$HO.C_2H_3[\mathbf{C_2O_2}]O$ Essigsäure	$HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Amidoessigsäure (Clycocol)	$HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Oxyessigsäure (Glycolsäure)
$HO.C_4H_5[\mathbf{C_2O_2}]O$ Propionsäure	$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Amidopropionsäure (Alanin)	$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Oxypropionsäure (Milchsäure)
$HO.C_{10}H_{11}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Capronsäure	$HO.C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Amidocapronsäure (Leucin)	$HO.C_{10}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Oxycapronsäure (Leucinsäure)
$HO.C_{12}H_5[\mathbf{C_2O_2}]O$ Benzoësäure	$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Amidobenzoësäure	$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ Oxybenzoësäure

Die Annahme, dass Wasserstoffsuperoxyd die Rolle eines einfachen Elementes spiele, und in einem organischen Radical den Wasserstoff substituiren soll, erscheint im ersten Augenblick so paradox und unwahrscheinlich, dass ich auf lebhaften Widerspruch gefasst bin. Ich selbst habe diese Vorstellung anfangs, als sie zuerst sich mir aufdrängte, als unzulässig wieder fallen lassen, und habe mich erst nach vielfacher reiflicher Ueberlegung überzeugen können, dass sie Anspruch auf Gültigkeit macht.

Es ist schon mehrfach in der neueren Geschichte der Chemie vorgekommen, dass Ansichten, die anfangs nicht minder paradox und ungewöhnlich erschienen, als obige (z. B. die Substitution des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch Chlor und gar durch Untersalpetersäure), nachher allgemeine Anerkennung erhalten haben, und so glaube ich auch, dass jene Hypothese über die Constitution der Oxysäuren künftig wohl weniger Widerspruch finden wird, als sie im Augenblicke zu gewärtigen hat.

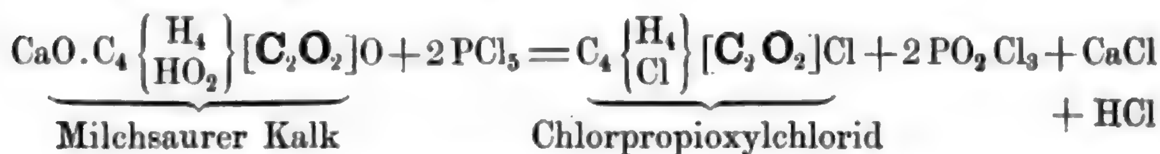
Was die allgemeinere Frage betrifft, ob überhaupt die Glycolsäure und Milchsäure Abkömmlinge der Essigsäure und Propionsäure sind, so gehören zur endgültigen Entscheidung derselben zwei wesentliche Erfordernisse: man müsste nämlich jene direct aus letzteren hervorbringen, und andererseits sie rückwärts wieder in diese verwandeln können. Ich bin eben mit dahingehenden Versuchen beschäftigt, und habe bereits durch Elektrolyse der mit Schwefelsäure angesäuerten Essigsäure eine Säure erhalten, die ich glaube als Oxyessigsäure ansprechen zu dürfen.

Die Rückbildung der Propionsäure aus Milchsäure gelingt, wie Dr. Ulrich gefunden hat (s. die folgende Abhandlung), leicht und so vollständig, dass die Milchsäure vielleicht das geeignetste Material abgiebt zur Darstellung grösserer Mengen chemisch reiner Propionsäure. Ohne Zweifel werden auf ähnliche Weise auch die Oxyessigsäure und die Oxycapronsäure sich zu Essigsäure und Capronsäure reduciren lassen.

Mit obiger Auffassung stehen in scheinbarem Widerspruch die kürzlich von Wurtz mitgetheilten Angaben [1]) über das Verhalten des milchsauren Kalks gegen Fünffach-Chlorphosphor, und über die Zersetzungsproducte der resultirenden, Chlorlactyl genannten Verbindung. In der That hat Wurtz daraus ganz andere Schlüsse gezogen, und namentlich die Ansicht zu begründen gesucht, dass die Milchsäure (mit 6 Atomen Kohlenstoff) eine zweibasische Säure: $2\,HO\,.\,(C_6H_4O_2)O_2$, sei.

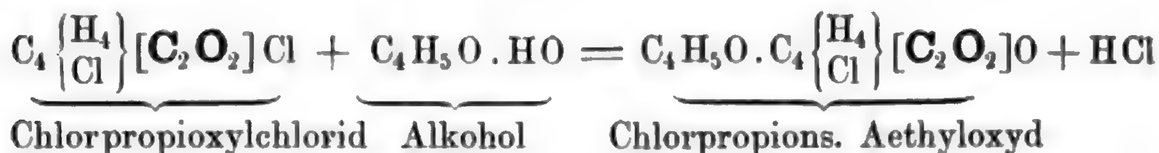
[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVII, S. 194.

Eben die Thatsachen, welche Würtz zu Gunsten dieser letzteren Ansicht anführt, haben mir als Prüfstein für die Zulässigkeit und Richtigkeit meiner Hypothese über die Constitution der Milchsäure gedient. Schon beim ersten Durchgehen jener Abhandlung hielt ich mich überzeugt, dass Wurtz's Chlorlactyl $C_6H_4O_2, Cl_2$ nichts anderes als Chlorpropioxylchlorid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]Cl$ sei, die dem Chloracetoxylchlorid: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]Cl$ homogene Verbindung, und dass die Umwandlung der Milchsäure in dieses Chlorpropioxylchlorid durch Behandlung ihres Kalksalzes mit Fünffach-Chlorphosphor nach folgender Gleichung stattfinde:



$$\underbrace{CaO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Milchsaurer Kalk}} + 2PCl_5 = \underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + 2PO_2Cl_3 + CaCl + HCl$$

sowie ferner, dass der Chlormilchsäureäther von Wurtz chlorpropionsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O$ sei, nach der Gleichung entstanden:



$$\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + \underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Chlorpropions. Aethyloxyd}} + HCl$$

und dass es leicht gelingen müsse, aus diesen Verbindungen die Propionsäure selbst darzustellen.

Dr. Ulrich hat es übernommen, jene Fragen einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und gefunden, dass das Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf milchsauren Kalk Chlorpropioxylchlorid ist, dass dasselbe in Berührung mit Wasser zu Chlorpropionsäure umgewandelt wird, dass der Chlormilchsäureäther von Wurtz chlorpropionsaures Aethyloxyd ist, und dass es leicht gelingt, aus jeder der genannten Verbindungen durch Behandlung mit Wasser und Wasserstoff im Status nascens Propionsäure zu regeneriren (s. die nachfolgende Abhandlung).

Ich halte es hiernach für unzweifelhaft, dass die Milchsäure nicht, wie einige Chemiker annehmen, 12 Atome, sondern 6 Atome Kohlenstoff enthält, dass sie eine einbasische Säure, und dass sie ein Abkömmling der Propionsäure ist, von welcher sie sich eben einfach dadurch unterscheidet, dass sie im Radical 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff enthält.

Wurtz hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die

sogenannten Glycole: das Aethylenoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2 . 2HO$, das Propylenoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2 . 2HO$, und Amylenoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2 . 2HO$, durch Oxydation in die Oxysäuren: Essigsäure, Oxypropionsäure und Oxyvaleriansäure (Butylactinsäure): $HO . C_8\left\{\begin{matrix}H_8\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ übergehen, und folgert hieraus [1]), dass jene Glycole die den Säuren der Milchsäurereihe entsprechenden Alkohole seien.

An einer anderen Stelle kurz zuvor [2]) spricht sich Wurtz dahin aus, dass die Oxalsäure die dem Aethylenoxydhydrat zugehörende Säure sei, indem er (a. a. O.) sagt: „die zweibasische Oxalsäure kann somit als zu dem zweisäurigen Glycol in demselben Verhältniss stehend betrachtet werden, wie die Essigsäure zu dem gewöhnlichen Alkohol."

Ich halte die eine wie die andere Ansicht entschieden für falsch. Zunächst entbehrt die Vorstellung, dass die Glycole zu den Alkoholen zu zählen seien, durchaus einer haltbaren Begründung. So verdienstlich es auch immer ist, heterogene Erscheinungen unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zu bringen, so hat doch der Versuch, den Begriff der Alkohole auszudehnen und in dem Grade zu erweitern, dass auch die sogenannten Glycole darunter Platz finden, weder Halt, noch überhaupt wissenschaftlichen Werth; im Gegentheil, wir laufen Gefahr, durch diese unnöthige Verallgemeinerung den Begriff „Alkohole" ganz zu verlieren.

Wir zählen bislang zu der Classe der Alkohole die Oxydhydrate einatomiger Radicale, welche ausser verschiedenen anderen generellen Charakteren auch die Eigenschaft gemein haben, durch Oxydation unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff für ein Atom Wasserstoff und unter gleichzeitigem Verlust des basischen Wasseratoms in Aldehyde und dann weiter durch Aufnahme zweier neuer Sauerstoffatome in die zugehörige Säure überzugehen.

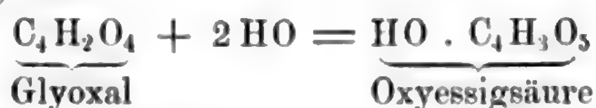
Die eine dieser Eigenschaften, nämlich die, Aldehyde zu erzeugen, fehlt den Glycolen vollständig. Ganz abgesehen davon, dass noch kein Aldehyd eines sogenannten Glycols dargestellt ist, lässt sich schon a priori bestimmen und aus der Vergleichung der rationellen Formeln des Aethylalkohols: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O . HO$, und des Aethylen-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVII, S. 199. — [2]) Daselbst Bd. CIII, S. 368.

oxydhydrats (Aethylglycols): $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2 . 2HO$, entnehmen, dass letzteres durch einen ähnlichen Oxydationsprocess wie jenes unmöglich zu einem Aldehyd werden kann. Wenn im Aethylenoxydhydrat 1 Atom Wasserstoff unter Wasserbildung durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt wird, d. h. wenn es demselben Oxydationsprocess unterliegt, durch welchen der Alkohol in Aldehyd übergeht, so kann augenscheinlich kein aldehydartiger Körper resultiren, sondern es entsteht zunächst eine Verbindung, welche die Zusammensetzung der Essigsäure hat: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O_2 . 2HO + 2O = (C_2H_3)C_2O_3 . 3HO$, und entweder wirklich Essigsäurehydrat ist, oder das isomere, mit Lipyloxydhydrat: $(C_4H_5)\mathbf{C}_2, O_3 . 3HO$ homologe Acetyltrioxydhydrat: $(C_2H_3)\mathbf{C}_2, O_3 . 3HO$. Erst in zweiter Linie bildet sich dann weiter durch Substitution eines Wasserstoffatomes im Acetylradical durch ein Atom Wasserstoffsuperoxyd die Oxyessigsäure, welche Wurtz als Oxydationsproduct des Aethylenoxydhydrats wirklich erhalten hat.

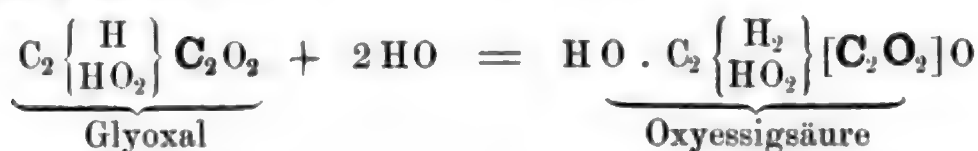
Man wird mir einwenden, dass das von Debus entdeckte Glyoxal $C_4H_2O_4$ das Aldehyd sei, welches den Uebergang vom Aethylenoxydhydrat zur Oxyessigsäure oder Glyoxylsäure oder Oxalsäure (welche von diesen drei Säuren man nun auch als die dem Aethylenoxydhydrat und Glyoxal zugehörende Säure betrachten mag) bilde. Es würde, ehe man überhaupt auf die Erörterung dieser Frage eingeht, festzustellen sein, ob man berechtigt ist, das Glyoxal zu den Aldehyden zu zählen. Die Eigenschaft, durch Oxydation in eine oder zwei sauerstoffreichere Säuren (Glyoxylsäure und Oxalsäure) überzugehen, und sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, theilt das Glyoxal mit vielen anderen Körpern, die nicht Aldehyde sind. Aber auch zugegeben, das Glyoxal gehörte zu der Classe der Aldehyde, so ist es doch sicher nicht das Aldehyd des Aethylenoxydhydrats, noch das der Oxyessigsäure, Glyoxylsäure oder Oxalsäure zugehörende Aldehyd. Wie man es auch zusammengesetzt betrachten mag, so ist der Process, durch welchen es in Oxyessigsäure verwandelt wird, ganz verschieden von dem der Essigsäurebildung aus Aldehyd. Denn letzterer ist ein reiner Oxydationsprocess, in der Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff bestehend, jener dagegen beruht auf dem Eintritt von 2 Atomen Wasser in die Zusammensetzung des Glyoxals:



$$\underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glyoxal}} + 2HO = \underbrace{HO . C_4H_3O_5}_{\text{Oxyessigsäure}}$$

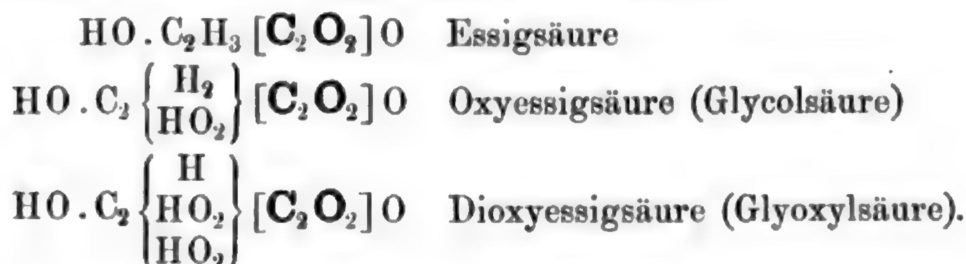
Ich betrachte, beiläufig gesagt, das Glyoxal nach der Formel:

$C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2$ zusammengesetzt, nämlich als das Dioxyd des zweiatomigen Radicals $C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$, worin das Glied: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}$, als Abkömmling des zweiatomigen Methylens: C_2H_2, das Oxymethylen, mit dem Carbonyl: $\mathbf{C}_2$ verbunden ist. Die Umwandlung des Glyoxals in Oxyessigsäure findet dann durch folgende Gleichung einen rationellen Ausdruck:



$$\underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O_2}_{\text{Glyoxal}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O}_{\text{Oxyessigsäure}}$$

In Bezug auf die chemische Constitution der sogenannten Glyoxylsäure hege ich die Ansicht, dass dieselbe ein weiteres Substitutionsproduct der Essigsäure von ähnlicher Art, wie die Oxyessigsäure ist, nämlich Dioxyessigsäure: $HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ $(= HO\,.\,C_4H_3O_7)$, d. i. Essigsäure, in deren Radical zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Wasserstoffsuperoxyd ersetzt sind:

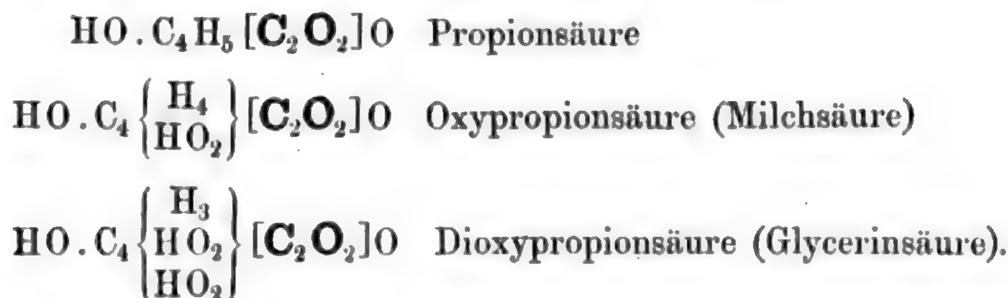


$HO\,.\,C_2H_3\,[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Essigsäure

$HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Oxyessigsäure (Glycolsäure)

$HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Dioxyessigsäure (Glyoxylsäure).

In gleicher Weise vermuthe ich (und bin eben mit dahingehenden beweisenden Versuchen beschäftigt), dass die unlängst von Debus entdeckte Glycerinsäure: $HO\,.\,C_6H_5O_7$, Dioxypropionsäure sei, und dass sie zur Milchsäure und Propionsäure in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Dioxyessigsäure zur Oxyessigsäure und Essigsäure:



$HO\,.\,C_4H_5\,[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Propionsäure

$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Oxypropionsäure (Milchsäure)

$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O$ Dioxypropionsäure (Glycerinsäure).

Wenn nun aber, wovon ich mich überzeugt halte, die Oxyessigsäure und Oxypropionsäure zu dem Aethylenoxydhydrat und Propylenoxydhydrat nicht in einem ähnlichen Verhältnisse stehen, wie die Essigsäure und Propionsäure zum Aethylalkohol und Propylalkohol,

so bleibt noch die Frage zu beantworten, ob überhaupt die Oxyessigsäure und Oxypropionsäure zugehörende Aldehyde und Alkohole besitzen.

Ich zweifle nicht, dass solche existiren, und halte es sogar für leicht, vorauszusagen, wie dieselben constituirt sein müssen. Sie werden sich nämlich hinsichtlich ihrer empirischen Zusammensetzung zur Oxyessigsäure und Oxypropionsäure gerade so verhalten, wie die empirische Formel des Aldehyds und Alkohols zu der der Essigsäure sich verhält, d. h. sie werden sich von den entsprechenden Verbindungen der letzten Reihe durch den Mehrgehalt von je zwei Atomen Sauerstoff unterscheiden, wie die nachstehende Zusammenstellung der betreffenden Formeln veranschaulichen mag:

$\underbrace{HO . C_4 H_3 O_3}$ Essigsäure	$\underbrace{C_4 H_4 O_2}$ Essigsäure-Aldehyd	$\underbrace{C_4 H_5 O . HO}$ Essigsäure-Alkohol
$\underbrace{HO . C_4 H_3 O_5}$ Oxyessigsäure	$\underbrace{C_4 H_4 O_4}$ Oxyessigsäure-Aldehyd	$\underbrace{C_4 H_5 O_3 . HO}$ Oxyessigsäure-Alkohol
$\underbrace{HO . C_6 H_5 O_3}$ Propionsäure	$\underbrace{C_6 H_6 O_2}$ Propionsäure-Aldehyd	$\underbrace{C_6 H_7 O . HO}$ Propionsäure-Alkohol
$\underbrace{HO . C_6 H_5 O_5}$ Oxypropionsäure	$\underbrace{C_6 H_6 O_4}$ Oxypropionsäure-Aldehyd [1])	$\underbrace{C_6 H_7 O_3 . HO}$ Oxypropionsäure-Alkohol

Von schon bekannten Verbindungen reiht sich jenen die Anissäure, das Anisaldehyd und der Anisalkohol an:

$\underbrace{HO . C_{16} H_7 O_5}$ Anissäure	$\underbrace{C_{16} H_8 O_4}$ Anisaldehyd	$\underbrace{C_{16} H_9 O_3 . HO}$ Anisalkohol

Ich vermuthe, dass die Anissäure zu der Toluylsäure: $HO . C_{16} H_7 O_3$, auch hinsichtlich ihrer rationellen Zusammensetzung in ähnlicher Beziehung [2]) steht, wie die Oxypropionsäure zur Propionsäure, und dass überhaupt die Aldehyde und Alkohole der Oxyessigsäure Oxypropionsäure und Anissäure in demselben Sinne als Abkömmlinge

---

[1]) Das Oxypropionsäure-Aldehyd würde isomer sein mit dem Propionsäurehydrat, dem essigsauren Methyloxyd und ameisensauren Aethyloxyd; das Oxyessigsäure-Aldehyd mit dem Essigsäurehydrat u. s. w.

[2]) Vergl. Abhandlung XI, S. 98. H. K.

der primären Aldehyde und Alkohole zu betrachten sind, wie wir die genannten Säuren als Abkömmlinge der Essigsäure, Propionsäure und Toluylsäure auffassen. Ich gebe die nachstehenden Formeln als symbolischen Ausdruck derjenigen Vorstellung, welche ich mir über ihre rationelle Zusammensetzung gebildet habe:

$HO.C_2H_3[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Essigsäure	Essigsäure-Aldehyd	Essigsäure-Alkohol
$HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Oxyessigsäure (Glycolsäure)	Oxyessigsäure-Aldehyd	Oxyessigsäure-Alkohol
$HO.C_4H_5[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Propionsäure	Propionsäure-Aldehyd	Propionsäure-Alkohol
$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Oxypropionsäure	Oxypropionsäure-Aldehyd	Oxypropionsäure-Alkohol
$HO.C_{14}H_7[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Toluylsäure	Toluylsäure-Aldehyd	Toluylsäure-Alkohol
$HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$\left.\begin{matrix}C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O.HO$
Anissäure	Anissäure-Aldehyd	Anissäure-Alkohol.

Ueber die obigen Formeln der Aldehyde und Alkohole zu Grunde liegende Idee werde ich mich in einer nächsten Abhandlung ausführlicher verbreiten.

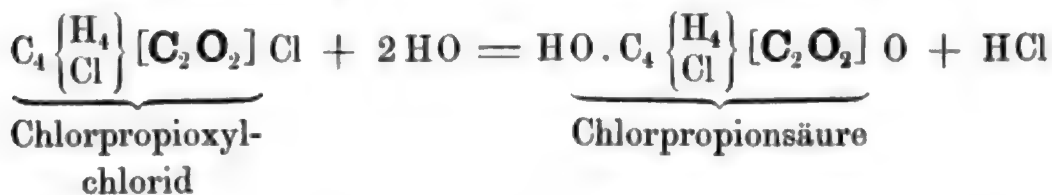
II.

Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure

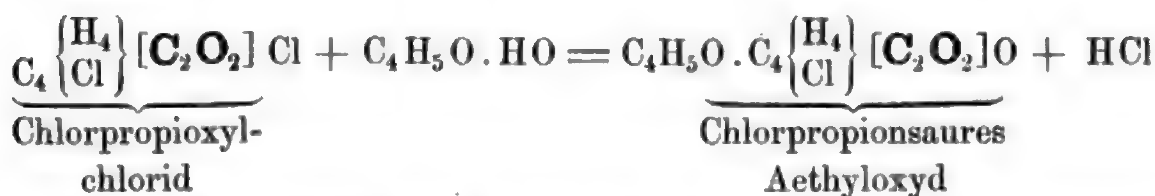
von Dr. C. Ulrich[1]).

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 268; 1859.)

Die folgenden Versuche sind auf Veranlassung des Hrn. Professor Kolbe in der Absicht vorgenommen, die Vermuthung, dass die kürzlich von Wurtz aus der Milchsäure dargestellte und als Chlorlactyl[2]) beschriebene Verbindung: $C_6H_4O_2Cl_2$, Chlorpropioxylchlorid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl$ sei, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Wenn diese Ansicht richtig ist, so lässt sich erwarten, dass das muthmassliche Chlorpropioxylchlorid mit Wasser sich in Chlorpropionsäure und Salzsäure zerlege, und dass das von Wurtz als Chlormilchsäureäther beschriebene Product der Einwirkung von Alkohol auf jene Verbindung chlorpropionsaures Aethyloxyd sei:



$$\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + 2HO = HO.\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsäure}} + HCl$$



$$\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl}_{\text{Chlorpropioxylchlorid}} + C_4H_5O.HO = \underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsaures Aethyloxyd}} + HCl$$

Mit der Annahme, dass die aus dem sogenannten Chlorlactyl durch Zersetzung mit Wasser resultirende Verbindung Chlorpropionsäure sei, steht zwar die Angabe von Wurtz im Widerspruch, dass er daraus auf diese Weise Milchsäure reproducirt habe. Demungeachtet

---

[1]) Dr. Ulrich, ein begabter, sehr strebsamer Chemiker, ist leider ein Opfer der Wissenschaft geworden. Er starb im Februar d. J. zu London in Folge einer durch einen Unglücksfall herbeigeführten, wie man hört durch Einathmung der Dämpfe von Methyl- und Aethyl-Quecksilber bewirkten acuten Vergiftung. H. K. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. CVII, S. 194.

habe ich diesen Versuch wiederholt, und, wie ich vermuthete, gefunden, dass Milchsäure nur dann regenerirt wird, wenn bei der Zersetzung jenes Chlorlactyls durch Wasser ein Alkali oder überhaupt eine starke Basis mitwirkt, dass aber, wenn die Zersetzung durch Wasser allein bewirkt wird, keine Milchsäure, sondern Chlorpropionsäure entsteht.

Ich habe die farblose rauchende Flüssigkeit (die Mischung von Chlorpropioxylchlorid und Phosphoroxychlorid), welche man durch Erhitzen von trockenem milchsaurem Kalk mit Fünffach-Chlorphosphor erhält, nach und nach in kleinen Portionen in viel Wasser eingetragen, und die viel Phosphorsäure und Salzsäure enthaltende saure Flüssigkeit etwa zur Hälfte abdestillirt. Das Destillat enthielt ausser Salzsäure, wie ich gleich zeigen werde, Chlorpropionsäure. Der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher die Milchsäure, wenn sie gebildet wäre, hätte enthalten müssen, wurde im Wasserbade weiter eingedampft, um die noch darin vorhandene Chlorpropionsäure möglichst zu entfernen, und hernach auf Milchsäure geprüft. Es ist mir nicht gelungen, Milchsäure darin nachzuweisen.

Das die Chlorpropionsäure enthaltende saure Destillat habe ich mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd in der Kälte neutralisirt, die abfiltrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, und das dabei in schönen, farblosen, quadratischen Prismen krystallisirte chlorpropionsaure Silberoxyd analysirt. — Durch einen vorläufigen Versuch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe beim Erhitzen unter Ausstossung saurer Dämpfe einen Rückstand hinterlässt, der hauptsächlich aus Chlorsilber besteht, ausserdem aber noch metallisches Silber enthält. Ein kleiner Theil der Chlorpropionsäure entweicht nämlich beim Erhitzen der Silberverbindung, wie schon der Geruch der sauren Dämpfe erkennen lässt, unzersetzt. Wenn diess nicht geschähe, würde man nur Chlorsilber erhalten müssen.

0,478 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben nach dem Erhitzen 0,299 Grm. eines Gemenges von Chlorsilber und Silber. Dieser nicht zum Schmelzen erhitzte Rückstand wurde mit Salpetersäure erwärmt und nach Zusatz von Salzsäure wieder zur Trockne verdampft. Nach dem Glühen blieben 0,319 Grm. geschmolzenen Chlorsilbers, einem Procentgehalt von 50,2 Silber entsprechend.

0,710 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,430 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser (= 16,5 Proc. Kohlenstoff und 1,9 Proc. Wasserstoff). — Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des chlorpropionsauren Silberoxyds gut überein:

	berechnet		gefunden
C_6	36,0	16,7	16,5
H_4	4,0	1,8	1,9
Cl	35,5	—	—
O_4	32,0	—	—
Ag	108,0	50,1	50,2
	215,0	100,0.	

Das chlorpropionsaure Silberoxyd ist weit löslicher in Wasser, als das propionsaure Salz; es wird am Licht wenig geschwärzt. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich Chlorsilber ab, und ausserdem entsteht ohne Zweifel Milchsäure. — Die nämliche Zersetzung erfährt das chlorpropionsaure Bleioxyd beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung im Wasserbade.

Die Chlorpropionsäure selbst ist viel weniger flüchtig, als die Propionsäure, und besitzt einen der Trichloressigsäure ähnlichen Geruch.

Es schien mir nöthig, noch einen weiteren Beweis dafür zu finden, dass jene Säure wirklich Chlorpropionsäure sei, und ich versuchte desshalb, sie direct in Propionsäure umzuwandeln. Diess ist mir auf folgende Weise gelungen:

Das rohe, noch Phosphoroxychlorid enthaltende Chlorpropioxylchlorid liess ich nach und nach in ein von Aussen abgekühltes Gefäss mit Wasser fliessen, auf dessen Boden sich eine ziemliche Quantität fein granulirtes Zink befand. Der durch die gebildete Phosphorsäure und Salzsäure aus dem Zink und Wasser entbundene Wasserstoff sollte in der erzeugten Chlorpropionsäure das Chlor substituiren. Sogleich begann eine reichliche Gasentwickelung, und als zuletzt die Oeltropfen und der Geruch des Chlorpropioxylchlorids nebst dem Phosphoroxychlorid verschwunden waren, wurde die vom Zink abgegossene, noch mit Wasser verdünnte saure Flüssigkeit destillirt. Das wässerige Destillat enthielt neben Spuren von Salzsäure eine beträchtliche Menge reiner Propionsäure. Ich habe dasselbe mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Salzlösung zur Trockne verdampft, und die trockene Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Von der übergegangenen stark sauren, deutlich nach Propionsäure riechenden Flüssigkeit habe ich einen Theil mit kohlensaurem Silberoxyd gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten reines propionsaures Silberoxyd in schönen Krystallen ab, die sich am Lichte langsam schwärzten.

0,331 Grm. dieser im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle hinterliessen beim Glühen 0,198 Grm. metallisches Silber.

0,4595 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,330 Grm. Kohlensäure und 0,116 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $AgO . C_6 H_5 O_3$		gefunden
Kohlenstoff	19,9	19,6
Wasserstoff	2,7	2,8
Sauerstoff	17,8	—
Silber	59,6	59,8
	100,0	

Ich habe ausserdem noch das Kalisalz dargestellt, und davon 0,3985 Grm. mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Nach starkem anhaltendem Glühen hinterliess jene Menge 0,314 Grm. schwefelsaures Kali, 35,3 Proc. Kalium entsprechend. Die Formel: $KO . C_6 H_5 O_3$ verlangt 34,8 Proc. Kalium.

Obige Darstellungsmethode der Propionsäure ist so ergiebig und liefert eine so reine Säure, dass sie vielleicht vor allen anderen Methoden den Vorzug verdient.

Ich habe schliesslich noch das chlorpropionsaure Aethyloxyd (Wurtz's Chlormilchsäureäther), für welches ich einen constanten Siedepunkt von 143° C. fand, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, in der Hoffnung, daraus propionsaures Aethyloxyd zu erhalten. In der That zeigte sich die Flüssigkeit bald ziemlich salzsäurehaltig; bei der nachherigen Destillation gingen jedoch nur Spuren von Propionsäureäther, dagegen eine reichliche Menge wässeriger Propionsäure über.

0,4635 Grm. des daraus bereiteten propionsauren Silberoxyds gaben 0,2755 Grm. metallisches Silber (= 59,44 Proc. berechnet, 59,66 Proc.).

Das propionsaure Aethyloxyd scheint demnach im Augenblicke seiner Entstehung aus dem Chlorpropionsäureäther, vielleicht durch die zersetzende Wirkung der vorhandenen freien Schwefelsäure, in Propionsäure und Alkohol zu zerfallen.

III.

Ueber Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure;

von Demselben.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 272; 1859.)

Vor etwa sechs Jahren hat Kekulé[1]) unter dem Namen Thiacetsäure eine schwefelhaltige Säure von der Zusammensetzung: $HS . C_4H_3O_2, S = HS . C_2H_3 [C_2O_2] S$ beschrieben, welche zu der Essigsäure: $HO . C_2H_3 [C_2O_2] O$ in der nämlichen Beziehung steht, wie das Mercaptan $C_4H_5S . HS$ zum Aethylalkohol: $C_4H_5O . HO$.

Da Kekulé diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt hat, so habe ich denselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kolbe aufgenommen, in der Absicht, zu untersuchen, in wie weit die Thiacetsäure in ihren Verbindungen und überhaupt in ihrem chemischen Verhalten mit der Essigsäure übereinstimmt.

Ihre Darstellung aus Essigsäurehydrat und Schwefelphosphor, worüber Kekulé ausführlichere Angaben nicht gemacht hat, geschieht am Besten auf die Weise, dass man äquivalente Mengen von fein gepulvertem Fünffach-Schwefelphosphor und Eisessig in einer geräumigen Retorte mengt, und während der Retortenhals, nach oben gekehrt, mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden ist, gelinde erwärmt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff, vom geringen Wassergehalt des Eisessigs herrührend, und die Masse schäumt unter Wärmeentwickelung stark auf, so dass sie leicht übersteigt, wenn man nicht frühzeitig die Kohlen entfernt. Nachdem diese Einwirkung etwa zwei Stunden angehalten hat, setzt man den nun abwärts geneigten Retortenhals in das obere Ende des Kühlapparates ein und destillirt. Das röthlich gefärbte Destillat ist ein Gemenge von Thiacetsäure, Essigsäure und Schwefel. In der Retorte bleibt eine zähe, schwarze Masse zurück, die grösstentheils aus geschmolzenem Schwefel und Phosphorsäure besteht, und mit Wasser eine schön dunkelrothe Lösung erzeugt.

Aus dem Destillat lässt sich die bei 93° C. siedende Thiacetsäure durch fractionirte Destillation rein erhalten. Die Ausbeute beträgt

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XC, S. 309 ff.

etwa nur den fünften Theil vom Gewicht der angewandten Essigsäure.

Sie ist eine farblose, in Wasser und besonders warmem Wasser, noch leichter in Alkohol lösliche Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem, an Essigsäure und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch. Sie ist schwerer als Wasser, hat bei + 10° C. 1,074 spec. Gewicht, welches dem des Essigsäurehydrats sehr nahe kommt. Sie siedet bei 93° C. (Kekulé), und destillirt unverändert über, wird bei — 17° C. noch nicht fest. Letzteres Verhalten giebt ein einfaches Mittel an die Hand, aus der rohen, noch Essigsäure enthaltenden Thiacetsäure, erstere durch Ausfrierenlassen zum grössten Theile zu entfernen.

Ihre Dampfdichte, nach dem Verfahren von Dumas, und zwar bei 180° C. bestimmt, habe ich gleich 2,465 gefunden. Die auf 4 Volume berechnete Dampfdichte müsste 2,631 betragen. Diese Differenz erklärt sich daraus, dass die Thiacetsäure beim Erhitzen auf 180° C. eine partielle Zersetzung erfährt. — Ich habe ferner gefunden, dass ihre Dampfdichte, wenn man sie bei einer ihren Siedepunkt nur etwa 30° C. übersteigenden Temperatur bestimmt, beträchtlich höher ausfällt. Eine bei 125° C. ausgeführte Bestimmung ergab die Dampfdichte gleich 3,04. Die Thiacetsäure verhält sich demnach in dieser Beziehung ganz wie die Essigsäure.

Wie eben erwähnt erfährt die Thiacetsäure bei 180° C. eine partielle Zersetzung. Schmilzt man dieselbe in eine Glasröhre ein, und erhitzt sie darin anhaltend auf 180° bis 200° C., so sieht man später beim Erkalten Schwefelkrystalle aus der Flüssigkeit sich abscheiden, und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoff. Beim nachherigen Destilliren des rückständigen Liquidums geht bei 120° C. ein eigenthümlich riechendes flüssiges Product über, welches in Wasser untersinkt und sich allmälig damit zersetzt. Sein Schwefelgehalt betrug nur etwa 6 Proc., während die Thiacetsäure 27 Proc. Schwefel enthält. Vielleicht ist dasselbe ein Gemenge von Acetoxyl: $(C_2H_3)C_2O_2$ und unveränderter Thiacetsäure.

Durch Chlorgas wird die Thiacetsäure unter bedeutender Erwärmung und Bildung von Chlorschwefel, Salzsäure und Acetoxylchlorid zersetzt. — Salpetersäure von 1,34 specif. Gew. ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung darauf; aber schon beim gelinden Erhitzen bewirkt sie eine totale Zerstörung derselben unter Explosion. Rauchende Salpetersäure bewirkt diese Zersetzung schon in der Kälte. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie unter starker Wärmeentwicklung und Entbindung von Schwefelwasserstoff

und später von schwefliger Säure, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet.

Von den thiacetsauren Salzen, den Acetoxylsulfid-Metallen, hat Kekulé ausser der Aethylverbindung nur das Bleisalz beschrieben. Man erhält sie durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde oder der kohlensauren Verbindungen in Thiacetsäure, wie auch durch doppelte Zersetzung des Baryumsalzes mit den schwefelsauren Metalloxyden. Sie sind alle mehr oder weniger leicht in Wasser und Alkohol löslich und daraus krystallisirt zu erhalten. Aber sie sind durchweg viel unbeständiger, als die entsprechenden essigsauren Verbindungen.

Acetoxylsulfid-Kalium: $KS.C_4H_3O_2,S$ erhält man leicht durch Eintragen von Thiacetsäure in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali; es scheidet sich im Wasserbade in kleinen farblosen Krystallen aus, die sich durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreien und durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und verträgt 100° C., ohne zersetzt zu werden.

0,254 Grm. desselben, mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellantiegel erhitzt und zuletzt anhaltend der Rothglühhitze ausgesetzt, lieferten 0,195 Grm. schwefelsaures Kali, einem Gehalt von 34,25 Proc. Kalium entsprechend.

0,250 Grm. mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben nach Fällung der mit Salzsäure übersättigten Salzmasse durch Chlorbaryum 0,5047 Grm. schwefelsauren Baryt (= 27,6 Proc. Schwefel).

Berechnet nach der Formel $KS.C_4H_3O_2,S$		gefunden
Schwefel	28,02	27,60
Kalium	34,21	34,25.

Acetoxylsulfid-Natrium: $NaS.C_4H_3O_2,S + HO$, ist auf gleiche Weise wie die Kaliumverbindung dargestellt und schiesst in farb- und geruchlosen Kryställchen an, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

0,166 Grm., mit Schwefelsäure zersetzt, lieferten 0,111 Grm. schwefelsaures Natron. Dies entspricht einem Gehalt von 21,62 Proc. Natron; obige Formel verlangt 21,49 Proc. Natrium.

Es gelingt nicht, das Natriumsalz durch Auflösen von Natrium in Thiacetsäure rein zu erhalten, da die dabei eintretende Wärmeentwicklung auch bei sorgfältiger Abkühlung eine partielle Zersetzung bewirkt, die schon durch den Geruch nach frei werdendem Schwefelwasserstoff sich zu erkennen giebt. Aus der

Auflösung des so erhaltenen Krystallbreies in Wasser krystallisirt beim Eindampfen grösstentheils essigsaures Natron aus.

Acetoxylsulfid-Ammonium entsteht durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in möglichst entwässerte Thiacetsäure. Beide vereinigen sich unter Bildung starker weisser Nebel, und die Verbindung setzt sich aus dem noch flüssigen Theil in schönen weissen Kryställchen ab, die äusserst zerfliesslich sind.

Acetoxylsulfid-Baryum: $BaS.C_4H_3O_2, S + 3HO$. Wenn man die durch Eintragen der Säure in Aetzbarytlösung bis zur schwach sauren Reaction erhaltene Lösung im Wasserbade eindampft, so bekommt man das Salz in farblosen Krystallen, die denen des Schwerspaths ähnlich sehen und dem orthorhombischen Systeme anzugehören scheinen. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Es ist in Alkohol löslich und verliert bei 100° C. einen Theil seines Krystallwassers. Die Lösung reagirt neutral und schmeckt süsslich.

0,671 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes, mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, lieferten 0,340 Grm. Kohlensäure und 0,214 Grm. Wasser, 13,71 Proc. Kohlenstoff und 3,42 Proc. Wasserstoff entsprechend.

0,291 Grm. in wässeriger Lösung durch Schwefelsäure gefällt gaben 0,1987 Grm. schwefelsauren Baryt (= 39,86 Proc. Baryum).

Berechnet nach der Formel $BaS.C_4H_3O_2, S + 3HO$		gefunden
Kohlenstoff	14,07	13,71
Wasserstoff	3,51	3,42
Baryum	40,17	39,86

Acetoxylsulfid-Strontium: $SrS.C_4H_3O_2, S + 2HO$, wird durch Zersetzung von kohlensaurem Strontian, oder durch Auflösen von Aetzstrontian mittelst Thiacetsäure erhalten, und schiesst aus der wässerigen Lösung in farblosen Krystallen an, die dem rhombischen System angehören. Es verträgt eine Temperatur von 120° C., ohne zersetzt zu werden.

0,376 Grm. mit Schwefelsäure zersetzt gaben 0,250 Grm. schwefelsauren Strontian, entsprechend 31,64 Proc. Strontium.

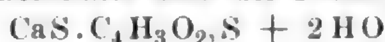
Berechnet nach der Formel $SrS.C_4H_3O_2, S + 2HO$		gefunden
Strontium	32,01	31,64

Acetoxylsulfid-Calcium: $CaS.C_4H_3O_2, S + 2HO$. Durch Auflösen von frisch gefälltem und in Wasser vertheiltem kohlensaurem Kalk in Thiacetsäure und Abdampfen der Salzlösung zur Trockne erhält man einen Krystallbrei, aus dessen wässeriger Lösung durch

Umkrystallisiren das Salz in farb- und geruchlosen Kryställchen anschiesst, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0,4295 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und im Platintiegel mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,259 Grm. schwefelsauren Kalk (= 17,67 Proc. Calcium).

Berechnet nach der Formel



$CaS.C_4H_3O_2,S + 2HO$		gefunden
Calcium	17,69	17,67

Das Magnesiumsalz ist eine zähe, gefärbte, zerfliessliche Masse, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Wird trocknes Quecksilberoxyd mit Thiacetsäure übergossen, so erwärmt sich die Masse so stark, dass ein Theil der Säure sich verflüchtigt und das erzeugte Quecksilbersalz unter Bildung von Schwefelquecksilber theilweise wieder zerlegt wird. — Durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Acetoxylsulfid-Kalium erhält man das Acetoxylsulfid-Quecksilber als copiösen weissen Niederschlag; doch geht die weisse Farbe sehr bald in Schwarz über, wobei sich die Verbindung unter Bildung von Schwefelquecksilber zerlegt.

Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd eine weisse unlösliche Silberverbindung, die fast im Moment ihrer Bildung sich wieder zersetzt und dabei schwarz wird. Auch das Kupfersalz lässt sich nicht rein darstellen.

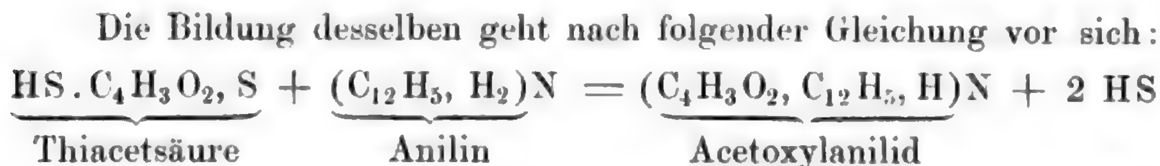
Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, mit Thiacetsäure digerirt, löst sich darin in nicht unbedeutender Menge auf. Die Lösung ist etwas grünlich gefärbt, wahrscheinlich von einer Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz herrührend. Schwefel fällt dabei nicht nieder, sondern bleibt in der freien Thiacetsäure aufgelöst. Bei gelindem Erhitzen der Flüssigkeit fällt Schwefeleisen nieder. — Eisenchloridlösung, mit einem thiacetsauren Salz versetzt, giebt eine klare Lösung, die sich allmälig unter Abscheidung eines geringen gelben Niederschlags trübt. Rascher geschieht dies beim Erhitzen.

In der Hoffnung, eine Verbindung von Anilin mit Thiacetsäure zu bekommen, habe ich beide in der Kälte mit einander vermischt. Das Gemenge erwärmte sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoff, und es entstand ein Krystallbrei, aus dessen Lösung in heissem Wasser sich beim Erkalten eine Verbindung in schönen farblosen Krystallblättern absetzte, die aber nicht thiacetsaures Anilin, sondern Acetoxylanilid: $(C_4H_3O_2, C_{12}H_5, H)N$, ist.

0,1915 Grm. desselben, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali 0,488 Grm. Kohlensäure und 0,1205 Proc. Wasser, einem Gehalt an 69,45 Proc.

Kohlenstoff und 6,78 Proc. Wasserstoff entsprechend. Die Formel des Acetoxylanilids verlangt 71,11 Proc. Kohlenstoff und 6,66 Proc. Wasserstoff.

Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underbrace{HS\,.\,C_4H_3O_2,\,S}_{\text{Thiacetsäure}} + \underbrace{(C_{12}H_5,\,H_2)}_{\text{Anilin}}N = (\underbrace{C_4H_3O_2,\,C_{12}H_5,\,H}_{\text{Acetoxylanilid}})N + 2\,HS$$

Aus obigen Thatsachen im Verein mit den schon früher von Kekulé gemachten Mittheilungen ergiebt sich, dass die Essigsäure und Thiacetsäure in folgenden Punkten mehr oder weniger übereinstimmen:

Beide Säuren sind farblose flüchtige Flüssigkeiten, specifisch schwerer als Wasser und dabei von nahezu gleicher Dichtigkeit; beide sind, wenn auch in verschiedenem Grade, in Wasser löslich. Sie zeigen bei Temperaturen, welche ihren Siedepunkt um 20 bis 30° C. übersteigen, eine grössere Dampfdichte, als bei Temperaturen, die 80 bis 90° C. über ihren Siedepunkten liegen. — Aus den Hydraten beider Säuren lassen sich Anhydride darstellen und auch Aetherarten hervorbringen. — Beide Säuren lösen die meisten Metalloxyde und kohlensauren Salze mit Leichtigkeit auf; die resultirenden Salze sind in Wasser, die meisten auch in Alkohol löslich, und sind aus diesen Lösungsmitteln grösstentheils krystallisirt zu erhalten.

Wesentlich verschieden zeigen sich beide Säuren hinsichtlich der Beständigkeit der meisten Salze, welche sie bilden. Denn in demselben Maasse, wie die essigsauren Verbindungen sich durch sehr grosse Beständigkeit auszeichnen, sind die Salze der Thiacetsäure, meist in Folge der Verwandtschaft der Metalle zum Schwefel und der Unlöslichkeit dieser Schwefelmetalle, sehr veränderlich, und so leicht zersetzbar, dass viele derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur und fast unmittelbar nach ihrer Bildung ihre Zusammensetzung ändern.

Die Versuche, in der Thiacetsäure, ähnlich wie in der Essigsäure, den Wasserstoff des Radicals durch Chlor zu substituiren, sind begreiflicher Weise ohne Resultat geblieben, da hier die Verwandtschaft des Chlors zum Schwefel in den Vordergrund tritt und Zersetzung der Thiacetsäure zur Folge hat.

Schwefelbuttersäure.

Wenn man Buttersäurehydrat und Fünffach-Schwefelphosphor vermischt, so erfolgt von selbst Wärmeentwickelung, und nachdem man dieselben, gleichwie oben bei der Thiacetsäure angegeben, meh-

rere Stunden lang hat auf einander einwirken lassen, so geht bei nachheriger Destillation eine roth gefärbte Flüssigkeit über, welche aus Schwefelbuttersäure, Buttersäure und aufgelöstem Schwefel besteht. Durch fractionirte Destillationen lässt sich daraus ein bei 130° C. siedendes Product gewinnen, welches die Zusammensetzung der Schwefelbuttersäure hat.

0,215 Grm. davon mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, während zwischen dem Chlorcalciumrohr und Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd eingeschaltet war, gaben 0,363 Grm. Kohlensäure (= 46,04 Proc. Kohlenstoff) und 0,167 Grm. Wasser (= 8,37 Proc. Wasserstoff).

0,1195 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben nach Zusatz von Chlorbaryum zu der mit Salzsäure übersättigten Salzmasse 0,263 Grm. schwefelsauren Baryt (= 30,12 Proc. Schwefel).

Berechnet nach der Formel $HS.C_8H_7O_2,S$		gefunden
Kohlenstoff	46,15	46,04
Wasserstoff	7,69	8,37
Schwefel	30,76	30,12

Die Schwefelbuttersäure: $HS.C_8H_7O_2,S$, ist eine farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem, fast unerträglichem, lange haftendem Geruch, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol leichter mischbar, siedet bei etwa 130° C., löst eben so wie die Thiacetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich.

Mit essigsaurem Bleioxyd erzeugt sie einen weissen voluminösen Niederschlag von schwefelbuttersaurem Blei: $PbS.C_8H_7O_2,S$. Dieses Salz löst sich in viel heissem Wasser, sowie auch in Alkohol auf, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen Kryställchen aus, die sich leicht unter Bildung von schwarzem Schwefelblei zersetzen.

0,142 Grm. derselben, mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt, lieferten 0,105 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 50,0 Proc. Blei entsprechend. Obige Formel verlangt 50,14 Proc. Blei.

Auf gleiche Weise, wie die Thiacetsäure und Schwefelbuttersäure, lässt sich auch eine Schwefelvaleriansäure erhalten, eine ölartige Flüssigkeit, die wo möglich einen noch furchtbareren Geruch besitzt, als die Schwefelbuttersäure.

Ich habe ausserdem noch geprüft, ob sich aus Benzoësäure oder benzoësaurem Aethyloxyd durch Behandlung mit Fünffach-Schwefelphosphor Schwefelbenzoësäure oder die Schwefeläthylverbindung derselben gewinnen lasse, jedoch nur ein negatives Resultat erhalten.

IV.

Ueber Chlorpikrin;

von Dr. L. Geisse.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 282; 1859.)

Die Zusammensetzung des Chlorpikrins: $C_2Cl_3NO_4$, hat schon längst vermuthen lassen, dass dieser Körper der Methylreihe angehört. Man kann es als Chloroform betrachten, dessen Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure substituirt ist, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als die Nitroverbindung von dreifach-gechlortem Methyl.

Um über diese Frage Gewissheit zu erhalten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe das Chlorpikrin [1]) der Einwirkung verschiedener Reductionsmittel unterworfen, und geprüft, ob es sich nach Analogie anderer Nitroverbindungen in Trichlormethylamin: $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, überführen lasse. Ich habe zu diesem Zwecke Chlorpikrin in einer geräumigen Retorte, deren aufwärts gekehrter Hals mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden war, mit Eisenfeile innig gemischt und nach und nach Essigsäure in kleinen Portionen hinzugesetzt. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, später wird sie schwächer und muss schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Sobald der Geruch des Chlorpikrins

---

[1]) Ein einfaches sehr ergiebiges Verfahren zur Darstellung des Chlorpikrins hat kürzlich (November 1864) Hr. Kraushaar im hiesigen Laboratorium befolgt:

3 Pfund guter Chlorkalk werden in einem geräumigen, etwa 15 Pfund Wasser fassenden Kolben mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, darauf 60 Gramm Pikrinsäure zugesetzt, und das Ganze gut gemischt. Der mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossene Kolben wird dann in heisses Wasser eingetaucht. Unter beständigem Sieden desselben leitet man durch eine in die Chlorkalkmischung tauchende Gasleitungsröhre heisse Wasserdämpfe ein. Hierdurch wird das lästige Schäumen fast ganz verhindert, und in kürzester Zeit destillirt das Chlorpikrin mit den Wasserdämpfen, durch einen Kühlapparat condensirt, in die Vorlage über. Jene 60 Gramm Pikrinsäure liefern mindestens 80 Gramm Chlorpikrin. *H. K.*

völlig verschwunden war, wurde der gesammte Inhalt der Retorte mit überschüssiger Natronlauge versetzt und damit anhaltend gekocht. Dabei verflüchtigt sich eine stark ammoniakalisch riechende Verbindung, welche, im vorgelegten Wasser aufgefangen, diesem den Geruch und stark alkalische Reaction mittheilt.

Diese Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, sodann im Wasserbade möglichst weit eingedampft, und das nach dem Erkalten zu einer gelblichen, an der Luft zerfliessenden Krystallmasse gestehende Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die wässerige Lösung des reinen Salzes, mit einer hinreichenden Menge von Platinchlorid versetzt, hinterliess beim Eindampfen im Wasserbade eine Masse schöner gelber Krystalle, die durch Waschen mit einer Mischung von Alkohol und Aether von dem überschüssigen Platinchlorid befreit, und dann im Luftbad zwischen 80⁰ und 90⁰ C. getrocknet wurden.

0,5346 Grm. jenes Platindoppelsalzes hinterliessen beim Erhitzen 0,2255 Grm. Platin, 42,1 Proc. entsprechend.

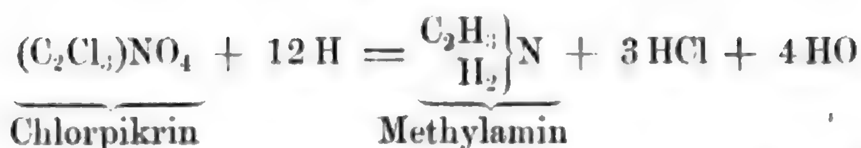
Eine zweite Bestimmung gab 41,9 Proc. Platin, nämlich 0,5591 Grm. des Doppelsalzes 0,234 Grm. Platin.

1,253 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,2234 Grm. Kohlensäure und 0,281 Grm. Wasser, einem Gehalt von 4,9 Proc. Kohlenstoff und 2,5 Proc. Wasserstoff entsprechend.

Jene Zahlen passen gut auf die Zusammensetzung des Methylammonium-chlorür-Platinchlorids: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl, PtCl_2$:

	berechnet		gefunden	
Pt	98,5	41,6	41,9	42,1
Cl_3	106,5	45,0	—	—
C_2	12,0	5,0	4,9	—
H_6	6,0	2,5	2,5	—
N	14,0	5,9	—	—
	237,0	100,0		

Demnach bewirkt der aus Eisen und Essigsäure erzeugte Wasserstoff, wenn er im Status nascens mit Chlorpikrin zusammentrifft, nicht bloss, wie ich erwartete, eine Reduction der Untersalpetersäure, sondern zugleich auch die Substitution aller dreier Chloratome durch eben so viele Atome Wasserstoff. Ich habe Chlorpikrin noch mit verschiedenen anderen reducirenden Mitteln, z. B. Eisenvitriol und überschüssiger Kalilauge behandelt, aber nie ein chlorhaltiges Product, sondern immer Methylamin, und zwar ganz frei von Ammoniak erhalten. Seine Bildung erhellt aus folgender Gleichung:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)NO_4}_{\text{Chlorpikrin}} + 12\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylamin}} + 3\,HCl + 4\,HO$$

Das bekannte Verhalten des Nitronaphtalins und Nitrotoluols gegen saures schwefligsaures Ammoniak veranlasste mich, zu prüfen, ob das Chlorpikrin durch ähnliche Behandlung vielleicht das Ammoniaksalz der Säure $HO.\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}NS_2O_5$, d. i. Trichlormethylamidschwefelsäure liefere. — Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Chlorpikrin festes saures schwefligsaures Ammoniumoxyd, dem man von vornherein zur Verhütung des Sauerwerdens etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt hat, so erfolgt sogleich eine Einwirkung. Wenn man die Mischung dann weiter eben so behandelt, wie Hilkenkamp[1]) angegeben hat, so erhält man schliesslich das Ammoniaksalz einer schwefel- und chlorhaltigen Säure, dem jedoch Chlorammonium (aus dem Chlorpikrin durch theilweise Substitution des Chlors durch Wasserstoff entstanden) beigemengt ist, welches letztere sich auch durch Behandlung mit absolutem Alkohol nicht ganz entfernen liess.

Als die beste Methode, ein einigermaassen reines Salz jener Säure darzustellen, habe ich folgende erkannt. Man leitet in eine nicht zu concentrirte alkoholische Kalilauge, in welcher zuvor eine verhältnissmässig kleine Menge Chlorpikrin gelöst ist, einen Strom von schwefliger Säure. Unter Ausscheidung einer grossen Menge von schwefligsaurem Kali und Chlorkalium, welche die Gasleitungsröhre leicht verstopfen, geht die Umwandlung des Chlorpikrins ruhig und ohne bedeutende Wärmeentwickelung von Statten. Das Einleiten des Gases muss aber rasch unterbrochen werden, sobald das Alkali völlig neutralisirt ist. Dieser Zeitpunkt giebt sich dem Auge leicht dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit plötzlich eine blutrothe Färbung annimmt. In diesem Moment ist auch alles Chlorpikrin verschwunden. Wenn man noch länger fortfährt, die schweflige Säure einzuleiten, so geht die rothe Farbe schnell in Gelb über, und es erfolgt dann sogleich eine mit so starker Wärmeentwickelung begleitete stürmische Reaction, dass die Flüssigkeit, wenn sie nicht sehr gut abgekühlt wird, überkocht. Dieselbe reagirt alsdann stark sauer und enthält nichts mehr von dem gesuchten Product.

Die rothe, vom schwefligsauren Kali und Chlorkalium abfiltrirte alkoholische Lösung muss im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XCV, S. 90.

werden; sie erstarrt, wenn sie Syrupconsistenz erlangt hat, zu einer röthlich-braunen Krystallmasse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig rein erhalten werden kann. Es ist indessen schwer, diese Verbindung in völlig trocknem und zur Analyse geeignetem Zustande darzustellen. Sie enthält neben Kali, Kohlenstoff und Wasserstoff noch Schwefel und Stickstoff.

Aus diesem Kalisalz lässt sich die Kupferverbindung dadurch gewinnen, dass man seine alkoholische Lösung mit wässeriger, concentrirter Kupfervitriollösung versetzt. Schwefelsaures Kali und das überschüssige schwefelsaure Kupferoxyd scheiden sich sogleich unlöslich aus, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann das Kupfersalz jener Säure, welches man nach dem Abdampfen der Lösung im Vacuum und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht frei von Schwefelsäure und Kali erhalten kann. Dasselbe krystallisirt in grünlichen Tafeln, die einen Stich ins Gelbe haben. Bei langsamer Verdunstung erhält man sie oft von beträchtlicher Grösse. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich, und verträgt weder in Lösung noch im trocknen Zustande Erhitzen auf 80° C., ohne zersetzt zu werden, wobei schwefelsaures Salz entsteht.

Ich habe leider diese Versuche unterbrechen müssen, und die Analyse des Kupfersalzes nicht beendigen können.

V.

Ueber zwei neue Abkömmlinge der Phenylsäure;

von Peter Griess.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 286; 1859.)

Dinitrochlorphenylsäure.

Leitet man einen mässig starken Strom von Chlorgas 15 Stunden lang in etwa 1 Pfund Phenylsäure, wobei Sorge zu tragen ist, dass sich dieselbe nicht zu sehr erhitzt, und behandelt man alsdann das resultirende chlorhaltige Product mit der dreifachen Menge gewöhnlicher starker Salpetersäure, so erhält man eine rothe, ölige Masse, welche zum grössten Theile aus Dinitrochlorphenylsäure be-

steht. Diese Umwandlung des gechlorten Products in die Nitrochlorverbindung gelingt am besten auf die Weise, dass man jenes in einer geräumigen Porcellanschale nach und nach in kleinen Portionen mit der Salpetersäure versetzt.

Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, unter reichlicher Entbindung rother Dämpfe, die zugleich einen unerträglichen, die Augen und Respirationswerkzeuge stark angreifenden, dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch besitzen. Hat die erste Einwirkung nachgelassen, so erwärmt man noch so lange über freiem Feuer, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten [1]).

Nach dem Erkalten wäscht man das entstandene rothe Oel sorgfältig mit Wasser, um die überschüssige Salpetersäure und die gebildete Oxalsäure zu entfernen, und übergiesst es dann mit wässerigem Ammoniak. Es gesteht mit demselben zu einem Krystallbrei, welcher der Hauptsache nach dinitrochlorphenylsaures Ammoniak ist.

Um die Dinitrochlorphenylsäure rein zu erhalten, stellt man sich zunächst das reine Ammoniaksalz dar dadurch, dass man jenen Krystallbrei in heissem Wasser löst, rasch filtrirt, und die nach dem Erkalten in gelben nadelförmigen Krystallen sich absetzende Verbindung, nachdem man sie von der Mutterlauge [2]) befreit hat, noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine, wieder in siedendem Wasser gelöste Salz wird durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, welche die Dinitrochlorphenylsäure in schönen hellgelben Blättchen beinahe vollständig ausfällt. Die so gewonnene, bei 100° C. getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2525 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,3035 Grm. Kohlensäure und 0,370 Grm. Wasser.
II. 0,276 Grm. gaben 0,3335 Grm. Kohlensäure und 0,400 Grm. Wasser.
III. 0,208 Grm. gaben nach Dumas' Methode 21,5 Cubikcentimeter trocknes Stickstoffgas von 0° C. und 760 Millimeter Druck.
IV. 0,5955 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,390 Grm. Chlorsilber.

---

1) Man muss obige Operationen im Freien an einem entlegenen Orte vornehmen, um nicht zu sehr durch die unerträglich riechenden Dämpfe zu belästigen.

2) Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen noch eine reichliche Krystallisation von demselben Salz, dem indess das Ammoniaksalz einer anderen Säure beigemengt ist. Diese letztere Säure setzt sich aus der heissen Lösung der Ammoniakverbindung nach Zusatz von Salzsäure als dickflüssiges, später erstarrendes Oel ab. Sie ist leicht schmelzbar, und wird durch Schwefelammonium in eine tiefrothe, krystallinische Amidosäure umgewandelt. Die von Laurent und Delbos beobachtete Nitrodichlorphenylsäure scheint nicht beigemengt zu sein.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$:

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72,0	32,95	32,78	32,96	—	—
H_3	3,0	1,37	1,63	1,61	—	—
N_2	28,0	12,82	—	—	13,03	—
Cl	35,5	16,25	—	—	—	16,2
O_{10}	80,0	36,61	—	—	—	—
	218,5	100,00				

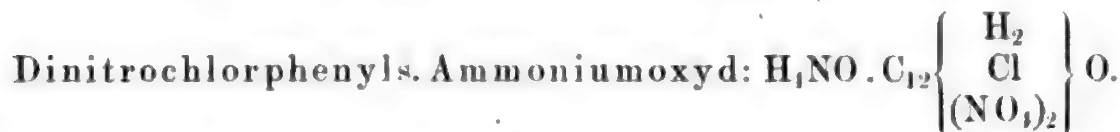
Die Dinitrochlorphenylsäure krystallisirt ohne Wasser. Sie ist in heissem Wasser nur wenig löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen gelben Blättchen fast vollständig wieder aus. In Alkohol und Aether löst sie sich leichter. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nehmen beim Erwärmen grosse Mengen davon auf. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich beim Erkalten, namentlich nach Zusatz von Wasser, in beinahe farblosen Blättchen unverändert wieder ab. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und sublimirt dann unverändert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103° C., aber erst bei 95° C. erstarrt sie wieder zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Ihr Pulver oder Dampf eingeathmet reizt heftig zum Husten und Niesen. Ihr Geschmack ist wie der der Trinitrophenylsäure intensiv bitter, auch färbt sie wie diese die Haut gelb.

Die Entstehung der Dinitrochlorphenylsäure ist am einfachsten so zu erklären, dass man annimmt, die Phenylsäure werde durch Behandlung mit Chlor auf die angegebene Weise in Monochlorphenylsäure umgewandelt, und diese tausche dann bei der nachfolgenden Einwirkung der Salpetersäure noch zwei Atome Wasserstoff gegen zwei Atome Untersalpetersäure aus. Obgleich die Monochlorphenylsäure noch nicht bekannt ist, so ist ihre Existenz doch wohl nicht zu bezweifeln, und ihre Darstellung wahrscheinlich deshalb noch nicht gelungen, weil ihre physikalischen Eigenschaften voraussichtlich sehr wenig von denen der Phenylsäure verschieden sind. Es wäre auch möglich, dass bei obiger Behandlung der Phenylsäure mit Chlor gleich Dichlor- und Trichlorphenylsäure entstehen, und dass diese bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Chlor gegen Untersalpetersäure austauschen. In diesem Falle wäre aber voraussichtlich gewiss auch Nitrodichlorphenylsäure entstanden. Es ist mir indessen nicht gelungen, diese Säure unter jenen Nitroverbindungen zu entdecken, und eben so wenig hat der Versuch, die Tri-

chlorphenylsäure durch Kochen mit Salpetersäure in eine Nitrosäure umzuwandeln, ein günstiges Resultat gegeben.

Dinitrochlorphenylsaure Salze.

Sie zeichnen sich durch grosse Schönheit ihrer Krystalle aus, sind sämmtlich schwerlöslich in Wasser, und setzen sich aus heisser wässeriger Lösung beim Erkalten leicht in röthlichen oder gelben Krystallen ab. Sie verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.



Dinitrochlorphenyls. Ammoniumoxyd: $H_4NO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}O.$

Dieses Salz, dessen Darstellung bereits oben beschrieben ist, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in schön gelben, stark glänzenden Nadeln, welche beim auffallenden Lichte grün erscheinen. Bei 100° C. fängt es an zu sublimiren.

0,230 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,256 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser (= 30,35 Proc. C und 2,71 Proc. H).

0,470 Grm. gaben nach Dumas' Methode 64,98 Cubikcentimeter Stickstoff auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt (= 17,37 Proc. Stickstoff).

0,3175 Grm. mit Aetzkalk geglüht, lieferten 0,196 Grm. Chlorsilber = 15,27 Proc. Chlor.

	Nach obiger Formel berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	30,57	30,55
H_6	6,0	2,55	2,71
N_3	42,0	17,83	17,37
Cl	35,5	15,08	15,27
O_{10}	80,0	33,97	—
	235,5	100,00	



Dinitrochlorphenylsauren Baryt: $BaO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}O + HO,$

erhält man durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt; er krystallisirt in zarten gelben Nadeln, ist in Wasser schwerlöslich. Die gelbe Verbindung nimmt beim Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume eine tiefrothe Farbe an, die nachher beim Stehen an der Luft wieder in Gelb übergeht. Diese Farbenveränderung beruht wahrscheinlich auf einem Verlust und der Wiederaufnahme von Krystallwasser. Das längere Zeit über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 1 Atom Krystallwasser, welches bei 110° C. fortgeht.

0,613 Grm. so behandelt, verloren bei 110° C. 0,021 Grm. Wasser, einem Gehalt von 3,42 Proc. entsprechend. Obige Formel verlangt 3,05 Proc.

0,2945 Grm., bei 110° C. getrocknet, lieferten nach Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen 0,1175 Grm. schwefelsauren Baryt (= 23,48 Proc. Baryum).

0,228 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,092 Grm. schwefelsauren Baryt (= 23,83 Proc. Baryum).

Die Formel des entwässerten Salzes verlangt 23,95 Proc. Baryum.



Dinitrochlorphenylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}O.$

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt der grösste Theil des gebildeten Silbersalzes nieder. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in sehr schönen Blättchen von carmoisinrother Farbe, welche ins Grüne schillern und unter dem Mikroskop als schiefe rhombische Säulen erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwerlöslich.

0,739 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben 0,3205 Grm. Chlorsilber = 32,64 Proc. Silber; obige Formel verlangt 33,02 Proc. Silber.

Das Kalisalz bildet glänzende, orangegelbe Nadeln.

Mit Kupferoxyd scheint sich die Säure in mehreren Verhältnissen zu vereinigen. Wird frisch gefälltes Kupferoxyd in der wässerigen Säure gelöst, so erhält man nach dem Verdampfen zeisiggelbe, in Wasser leichtlösliche Nadeln.



Amidonitrochlorphenylsäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O.$

Versetzt man die Dinitrochlorphenylsäure oder ihr Ammoniaksalz mit wässerigem Schwefelammonium und digerirt bei gelinder Wärme, so nimmt die entstandene Lösung eine blutrothe Farbe an, und setzt Schwefel ab. Man engt sie alsdann durch Abdampfen ein, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fügt Essigsäure hinzu. Diese fällt die gebildete Amidonitrochlorphenylsäure fast vollständig aus. Bei dem Abdampfen jener Lösung des Ammoniaksalzes ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit stets etwas überschüssiges Ammoniak enthält, damit nicht die in Wasser schwerlösliche freie Säure sich ausscheidet.

Die durch Essigsäure ausgeschiedene Amidosäure erhält man durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung lieferte folgende Resultate:

0,205 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,288 Grm. Kohlensäure und 0,054 Grm. Wasser (= 38,32 Proc. C und 2,93 Proc. H).

0,278 Grm. gaben, nach Dumas' Verfahren verbrannt, 32,92 Cubikcentimeter trocknen Stickstoff auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt (= 14,88 Proc. N).

0,317 Grm., mit Aetzkalk geglüht, gaben 0,2415 Grm. Chlorsilber (= 18,84 Proc. Chlor).

Diese Zahlen stimmen mit dem nach obiger Formel berechneten Procentgehalt gut überein:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	38,19	38,32
H_5	5,0	2,65	2,93
N_2	28,0	14,85	14,88
Cl	35,5	18,84	18,84
O_6	48,0	25,47	—
	188,5	100,00	

Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, hält die Säure noch 1 Atom Wasser gebunden, welches sie aber bei 100° C. verliert. Sie färbt sich dabei scharlachroth.

0,5385 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf 100° C. 0,0275 Grm. Wasser, einem Gehalt von 5,1 Proc. entsprechend. Obige Formel plus 1 Atom Wasser erheischt durch die Ausgabe dieses Wasseratoms einen Gewichtsverlust von 4,56 Proc.

Die Amidonitrochlorphenylsäure hat einen süsslichen, hintennach bitteren Geschmack, ist aber selbst in heissem Wasser nur schwer löslich. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem aus messinggelben, seideglänzenden, haarfeinen Nadeln bestehenden Krystallgewebe. In Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie schon in der Kälte aufgelöst, wobei sie wahrscheinlich chemische Verbindungen mit denselben eingeht. — Warme concentrirte Salpetersäure zerlegt sie unter Entbindung rother Dämpfe. — Sie schmilzt bei ungefähr 160° C., und erstarrt dann wieder bei 140° C. zu einer braunen krystallinischen Masse. — Auf dem Platinblech gelinde erhitzt, färbt sie sich zuerst roth, schmilzt dann, und sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Amidonitrochlorphenylsaure Salze.

Die Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die mit den schweren Metallen unlöslich. Sie sind meist gelb oder braunroth gefärbt und verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Amidonitrochlorphenlys. Ammoniumoxyd: $H_4NO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, entsteht durch Auflösen der Säure in wässerigem Ammoniak und bildet gelbrothe Krystalle. Es löst sich in Wasser leicht mit blutrother Farbe. Diese Lösung kann nicht verdampft werden, ohne Ammoniak zu verlieren. Auch das feste Salz verliert Ammoniak, wenn man es im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure trocknet. Nachstehende analytische Bestimmungen sind mit einem Salze ausgeführt, welches auf diese Art einen Tag lang getrocknet war.

0,238 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,309 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser (= 35,41 Proc. Kohlenstoff und 3,78 Proc. Wasserstoff).

0,157 Grm. gaben, nach Dumas' Methode verbrannt, 23,3 Cubikcentimeter trocknes Stickstoffgas, auf 0° C. und 760 Millimeter Druck reducirt:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	35,03	35,41
H_8	8,0	3,89	3,78
N_3	42,0	20,44	18,64
Cl	35,5	17,28	—
O_6	48,0	23,36	—
	205,5	100,00	

Aus jenen Zahlen berechnet sich, dass das Salz etwa $^1/_{10}$ seines Ammoniakgehaltes verloren hatte. Es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich dem amidonitrophenylsauren Ammoniumoxyd, welches nach Gerhardt beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung alles Ammoniak vollständig verliert und die reine Säure zurücklässt.

Amidonitrochlorphenylsaures Bleioxyd: $PbO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung des Ammoniaksalzes mit rothbrauner Farbe nieder.

0,118 Grm. bei 100° C. getrocknet, darauf mit Schwefelsäure versetzt und geglüht, gaben 0,062 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, einem Gehalt von 35,9 Proc. Blei entsprechend. Obige Formel verlangt 35,58 Proc. Blei.

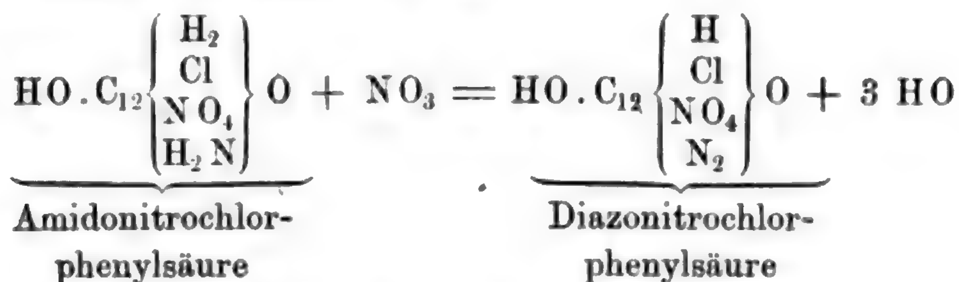
Das Barytsalz bildet braunrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — Mit schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt das Ammoniaksalz einen gelblichgrünen, mit Quecksilberchlorid einen gelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag.

Die Amidonitrochlorphenylsäure verhält sich in alkoholischer Lösung gegen salpetrige Säure ebenso, wie ich Bd. CVI, S. 123 der Annalen der Chemie von der Amidodinitrophenylsäure und Amidonitrophenylsäure kurz angegeben habe. Wird nämlich ein Strom von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Amidonitrochlorphenylsäure geleitet, so erhält man eine Verbindung von der Zusammensetzung:



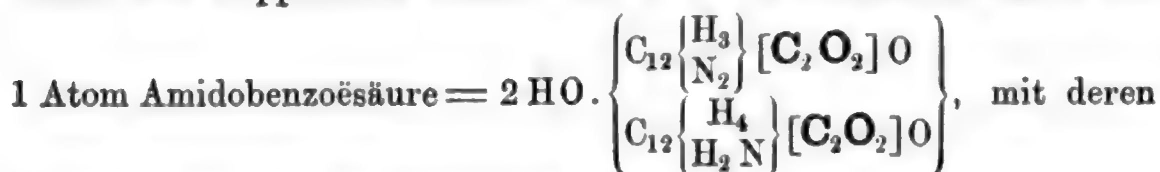
$HO . C_{12}HN_3ClO_5$, d. i. Diazonitrochlorphenylsäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \\ NO_4 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O$,

oder Nitrochlorphenylsäure, welche zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff ergänzt enthält. — Jene Zersetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} O}_{\text{Amidonitrochlorphenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \\ NO_4 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Diazonitrochlorphenylsäure}} + 3\,HO$$

Ausführlichere Mittheilungen über die aus den verschiedenen Amidosäuren durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösungen mit salpetriger Säure resultirenden Verbindungen werden in der Kürze folgen. Es möge hier noch die kurze Notiz Platz finden, dass die Amidobenzoësäure bei der Behandlung mit salpetriger Säure unter gleichen Verhältnissen eine Doppelsäure liefert von 1 Atom Diazobenzoësäure mit



1 Atom Amidobenzoësäure $= 2\,HO . \left\{\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\,O \\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\,O \end{matrix}\right\}$, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

VI.

Ueber die Verbindungen des Valerals mit Säuren;

von Dr. Fr. Guthrie und H. Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 296; 1859.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns [1]) die Vermuthung ausgesprochen, dass das zweisäurige Oxyd in dem essigsauren Glycol: $C_4H_4O_2 . 2 C_4H_3O_3$, und in der essigsauren Verbindung des sogenannten Benzoläthers: $C_{14}H_6O_2 . 2 C_4H_3O_3$, mit den Aldehyden identisch sein möchten, deren Zusammensetzung sie haben. Von derselben Ansicht ausgehend hat unlängst Geuther [2]) versucht, das Aldehyd direct mit Essigsäure zu vereinigen, und dabei eine flüssige ätherartige Verbindung erhalten, die mit dem essigsauren Glycol von Wurtz gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht damit identisch ist. Sie unterscheidet sich nämlich von diesem theils durch ihre 24° C. niedere Siedetemperatur, theils und ganz hauptsächlich dadurch, dass sie beim Erhitzen mit Kalihydrat nicht Glycol erzeugt, sondern sich bräunt und den Geruch des Aldehydharzes ausgiebt, also Aldehyd regenerirt.

Geuther hat hiermit den Beweis geliefert, dass das zweisäurige Oxyd: $C_4H_4O_2$ in dem essigsauren Glycol ein anderer Körper ist, als das damit isomere, ebenfalls zweisäurige Aldehyd. Da indessen das Aldehyd der Essigsäure von den übrigen Aldehyden in manchen Punkten ein abweichendes Verhalten zeigt, so hielten wir es doch noch für möglich, dass andere Aldehyde derselben Reihe bei der Vereinigung mit Säuren Verbindungen liefern, die mit den gleichnamigen Verbindungen der sogenannten Glycoläther von gleicher Zusammensetzung nicht nur isomer, sondern identisch seien.

Wir haben, um hierüber Gewissheit zu erhalten, die Verbindung des Valerals mit Essigsäure dargestellt und die Eigenschaften dieses Körpers mit dem vor Kurzem von Wurtz [3]) beschriebenen, gleich zusammengesetzten, zweifach-essigsauren Amylglycol verglichen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Valeral haben wir nach fol-

---

[1]) Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 572. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. CVI, S. 249. — [3]) Daselbst Bd. CVI, S. 24.

gendem sehr ergiebigen Verfahren dargestellt. 500 Grm. zweifach chromsaures Kali werden in etwa 10 Pfund heissem Wasser gelöst und mit 650 Grm. Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung wird in einer mit dem Kühlapparat verbundenen geräumigen tubulirten Retorte auf etwa 90° C. erhitzt, und ihr dann durch ein in den Tubulus eingesetztes Trichterrohr so lange Amyloxydhydrat (im Ganzen gegen 400 Grm.) in kleinen Portionen zugesetzt, bis ein neuer Zusatz keine bemerkbare Reaction mehr hervorruft und die rothe Farbe ganz in Grün übergegangen ist. Erst zuletzt wird wieder durch untergelegte Kohlen erhitzt, und die grüne Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten, als man noch Oeltropfen in die Vorlage übergehen sieht. — Das gesammte Destillat wird zuerst mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, um die Valeriansäure zu binden, und hernach das abgehobene Oel, ein Gemenge von Valeral, valeriansaurem Amyloxyd und Amyloxydhydrat, mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron versetzt, wodurch das Ganze zu einer krystallinischen Masse gesteht. Diese Salzmasse wird auf ein Filter gebracht, zwischen Fliesspapier ausgepresst und an der Luft getrocknet. Mittelst obiger 500 Grm. zweifach-chromsauren Kalis haben wir gegen 140 Grm. des trocknen Doppelsalzes von schwefligsaurem Valeral-Natron gewonnen. Wir haben daraus das Valeral durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung des Destillats erst mit Sodalösung und dann mit Wasser, und schliesslich durch Rectification des abgehobenen, über Chlorcalcium getrockneten Oels rein dargestellt.

Jenes Valeral, mit wasserfreier Essigsäure in dem Verhältniss von 1 Atom des ersteren zu 2 Atom der letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 8 Stunden lang auf 200° C. erhitzt, lieferte ein homogenes ölartiges Product, woraus durch fractionirte Destillation eine ziemlich constant bei 195° C. siedende, leicht bewegliche und farblose ätherartige Flüssigkeit von 0,963 specif. Gewicht gewonnen wurde. Dieses Oel, das zweifach-essigsaure Valeral, besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, reagirt neutral, ist mit Alkohol und Aether leicht, mit Wasser nicht mischbar, und wird durch dieselben nicht verändert.

0,2236 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4765 Grm. Kohlensäure und 0,1857 Grm. Wasser, einem Gehalt an 58,1 Proc. Kohlenstoff und 9,1 Proc. Wasserstoff entsprechend. — Die Formel $C_{10}H_{10}O_2 . 2 C_4H_3O_3$ verlangt 57,4 Proc. Kohlenstoff und 8,5 Proc. Wasserstoff.

In der Hoffnung, aus dem essigsauren Valeral durch Zersetzung mit Kali essigsaures Kali und Wurtz's Amylglycol: $C_{10}H_{10}O_2 . 2\,HO$

zu erhalten, liessen wir es tropfenweise in einer Retorte auf fein gepulvertes Aetzkali fallen. Unter Wärmeentwickelung destillirte ein grosser Theil der Flüssigkeit über; dieselbe wurde zurückgegossen und darauf das Ganze bei gelinder Wärme nochmals destillirt. Was überging, war nicht Amylglycol, sondern Valeral, und im Rückstande befand sich essigsaures Kali.

Um zu constatiren, dass das flüssige Destillat, welches alle Eigenschaften des Valerals besass, wirklich Valeral sei, haben wir es mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron vermischt, die gebildete Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt, und in der luftrocknen Verbindung den Natrongehalt bestimmt.

0,2233 Grm. gaben 0,750 Grm. schwefelsaures Natron, einem Gehalt von 19,4 Proc. Natron entsprechend. Die Formel $NaO . C_{10}H_{10}O_2 . S_2O_4 + 2HO$ verlangt 19,7 Proc. Natron.

Wir haben gefunden, dass das Valeral auch mit Essigsäurehydrat sich zu obiger Verbindung vereinigt, wenn man sie in dem Verhältniss von 1 Atom des ersteren auf 2 Atome des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 4 Stunden lang auf 200° C. erhitzt. Durch fractionirte Destillation des Rohproducts wurde bei 195° C. siedendes zweifach-essigsaures Valeral von der nämlichen Zusammensetzung und denselben Eigenschaften erhalten, wie zuvor beschrieben.

Auch wasserfreie Benzoësäure vereinigt sich mit dem Valeral, wenn man sie im Verhältniss von 2 Atomen Säure und 1 Atom des letzteren in einer hermetisch verschlossenen Röhre 6 Stunden lang auf 260° C. erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen löst sich die Benzoësäure in dem Valeral auf. Während des Erkaltens der auf 260° C. erhitzten Mischung gesteht das Ganze zu einer festen Masse, die den Geruch des Valerals gänzlich verloren hat. Bei nachheriger Destillation gingen nur wenige Tropfen einer permanenten Flüssigkeit über, wonach die Siedetemperatur rasch auf 264° C. stieg. Was bei dieser Temperatur abdestillirte, wurde nochmals rectificirt.

Das so erhaltene zweifach-benzoësaure Valeral ist ein fester weisser krystallinischer Körper ohne Geruch und Geschmack, im Wasser unlöslich; es schmilzt bei 111° C., siedet bei 264° C.

0,2608 Grm., mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,1435 Grm. Wasser, einem Procentgehalt von 72,8 Kohlenstoff und 6,1 Wasserstoff entsprechend. Die Formel $C_{10}H_{10}O_2 . 2C_{14}H_5O_3$ verlangt 73,0 Proc. Kohlenstoff und 6,4 Proc. Wasserstoff.

Aetzkali zerlegt es in benzoësaures Kali und Valeral.

Wenn es erlaubt ist, aus obigen Thatsachen und den von Geuther mitgetheilten Beobachtungen über das zweifach-essigsaure Aldehyd einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so existirt neben den von Wurtz entdeckten Verbindungen der zweisäurigen sogenannten Glycoläther mit Säuren noch eine zweite Reihe isomerer Verbindungen, welche als zweisäurige Basen die Aldehyde enthalten. Die ersteren, welche von dem Aethylen und dessen Homologen deriviren, liefern bei der Zersetzung durch Kalihydrat die Glycole, d. i. die Dihydrate des Aethylendioxyds und seiner Homologe; die letzteren erfahren durch Kalihydrat eine ganz ähnliche Zersetzung, wobei jedoch das basische Oxyd nicht wie vorhin 2 Atome Wasser bindet, sondern sich als solches, und zwar als ein Aldehyd, abscheidet.

Daraus folgt zugleich, dass die basischen Oxyde in den Verbindungen der Glycoläther nicht identisch sind mit den gleich zusammengesetzten Aldehyden. Der von Wicke[1]) beschriebene essigsaure Benzoläther gehört deshalb auch nicht zu den eigentlichen sogenannten Glycolverbindungen, sondern reiht sich dem zweifach-essigsauren Aldehyd und Valeral an. Vielleicht wird man künftig aus der Dibromverbindung des unbekannten Kohlenwasserstoffs: $C_{14}H_6$ die essigsaure Verbindung des wahren Benzoläthers noch gewinnen.

VII.

Ueber die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen;

von Eduard Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 109, S. 301; 1859.)

Im Octoberheft der Annalen der Chemie Bd. CVIII, S. 46, hat Limpricht die interessante Beobachtung mitgetheilt, dass das metallische Kupfer in dunkler Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, und hieraus gefolgert, dass die bisherige Methode der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper fehlerhaft sei, da das glühende vor-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CII, S. 366.

gelegte metallische Kupfer einen Theil der darüber streichenden Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandele, welches letztere dann unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgehe. Limpricht bemerkt hierzu selbst, dass es ihm unbegreiflich sei, wie so viele Analysen, nach dieser fehlerhaften Methode ausgeführt, richtige Resultate haben liefern können.

In der That stehen die von Limpricht angestellten Versuche, welche ergaben, dass 50 Cubikcentimeter Kohlensäure durch eine 6 Zoll lange glühende Kupferschicht in einer Viertelstunde zu Kohlenoxyd reducirt werden, mit den bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen nach dem bisherigen Verfahren gewonnenen sehr genauen Resultaten in so starkem Widerspruch, dass sich die Frage aufdrängt, ob hier nicht vielleicht ein Umstand unbeachtet geblieben sei, welcher, bei der nicht zu bezweifelnden Richtigkeit der Angaben von Limpricht, die bisherige Methode der Analyse stickstoffhaltiger Körper von dem Vorwurf der Fehlerhaftigkeit befreien möge.

Beim Durchgehen obiger Notiz von Limpricht fällt ein Umstand auf, nämlich dass derselbe zu dem Versuch über die Reducirbarkeit der Kohlensäure ein durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd mit Wasserstoff bereitetes Kupfer benutzt hat, während man doch allgemein bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper nicht solches poröses schwammiges Kupfer, sondern Kupferdrehspäne vorlegt. Auf Grund dieser Verschiedenheit der Verhältnisse forderte mich Herr Prof. Kolbe auf, zu versuchen, ob das dichte Kupfer mit blanker metallglänzender Oberfläche eben so wie das poröse schwammige Metall bei dunkler Rothgluth die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt.

Um das zu erwartende Resultat mit Limpricht's Beobachtung besser vergleichen zu können, habe ich zunächst den von ihm angestellten Versuch wiederholt. Ich füllte zu diesem Zwecke den hinteren Theil einer Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase bis fast zur halben Länge des ganzen Rohrs mit 30 Grammen fein gepulverten, chemisch reinen doppelt-kohlensauren Kalis, legte dicht vor diese Schicht einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen, und brachte in den vorderen Theil der Röhre eine Lage jenes durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd bereiteten porösen Kupfers von etwa 31 Centimeter Länge. Nachdem die Hälfte des angewandten doppelt-kohlensauren Kalis durch umgelegte Kohlen zersetzt war, und die Kohlensäure alle Luft vollständig ausgetrieben hatte, wurde das Kupfer seiner ganzen Länge nach möglichst stark ge-

glüht, dann die andere Hälfte des Kalisalzes so allmälig erhitzt, dass das Gas aus der vorn eingesetzten Gasleitungsröhre etwa mit derselben Schnelligkeit ausströmte, mit welcher bei der Elementaranalyse die Kohlensäure in den Kaliapparat eintritt. Das Gas wurde, sobald die Kupferschicht durch und durch glühend war, in einer mit frisch ausgekochter, starker Kalilauge gefüllten Röhre aufgefangen.

Von der aus 15 Grm. doppelt-kohlensauren Kalis entbundenen Kohlensäure (etwa 6,5 Grm. oder 3300 Cubikcentimeter) erhielt ich 43 Cubikcentimeter (= 0,086 Grm., d. i. 1,3 Proc.) in Kohlenoxyd verwandelt. Berechnet man hieraus, wie gross der Verlust an Kohlensäure bei der Verbrennung organischer Verbindungen sein wird, wenn etwa 1 Grm. Kohlensäure über eine eben so lange glühende Kupferschicht streicht, so ergiebt sich, dass etwa 13 Milligramm in Form von Kohlenoxyd durch den Kaliapparat unabsorbirt hindurchgehen werden. Bei halb so langer Kupferschicht ist der Verlust immer noch 6 Milligramm, und jedenfalls viel zu beträchtlich, als dass er hätte übersehen werden können.

Ich habe nun jenen Versuch wiederholt, und mit Beibehaltung aller übrigen Verhältnisse das poröse schwammige Kupfer durch eine gleich lange Lage von frisch reducirten blanken Kupferdrehspänen ersetzt. Von den wieder aus 15 Grm. doppelt-kohlensauren Kalis entwickelten, und im langsamen Strome über das stark glühende Kupfer streichenden 3300 Cubikcentimetern Kohlensäure wurden diesmal nicht mehr als 1,6 Cubikcentimeter = 0,0032 Grm., also nur 0,05 Proc., zu Kohlenoxyd reducirt.

Bei der Elementaranalyse, wenn eine 31 Centimeter lange Schicht Kupferdrehspäne vorliegt, und 1 Grm. Kohlensäure dieselbe durchstreicht, wird demnach der durch die Reduction der Kohlensäure verursachte Fehler bloss $^1/_2$ Milligramm, bei Anwendung einer halb so langen Kupferschicht (selten ist dieselbe länger als 15 Centimeter) nur 0,00025 Grm. betragen. Dieser Fehler ist geringer als die gewöhnlichen Beobachtungsfehler, und wird dadurch noch viel kleiner, wenn nicht vollkommen beseitigt, dass in der Verbrennungsröhre die der Mündung zunächst liegende Kupferschicht, welche zuerst glühend wird, sich, da die Röhre Luft enthält, mit einer dünnen Oxydhaut überzieht, und so der geringen Menge des gebildeten Kohlenoxyds Gelegenheit giebt, vor dem Austritt aus dem Verbrennungsrohr sich wieder zu Kohlensäure zu oxydiren.

Ich glaube damit das bisherige Verfahren der Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen von dem Verdacht der Fehlerhaftigkeit entlastet zu haben. Die Methode und die damit erzielten

Resultate sind genau, wenn nicht poröses, schwammiges Kupfer, sondern ausgeglühte, dann im Wasserstoff reducirte und vor dem Gebrauch im Wasserbade erhitzte Kupferdrehspäne vorgelegt werden, welche im hiesigen Laboratorium stets zu diesem Zwecke benutzt sind, und, wie man wohl annehmen darf, überall Anwendung gefunden haben, wo solche Analysen genaue Resultate gaben.

VIII.

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten;

von Peter Griess.

Erste Abhandlung.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 201; 1860.)

Die Methoden, nach denen sich mit grösster Leichtigkeit Chlor, Brom u. s. w. für den Wasserstoff substituiren lassen, müssen natürlich ohne Erfolg bleiben, sobald es sich darum handelt, solche Elemente oder Atomgruppen, welche im freien Zustande mit wenig Verwandtschaft begabt sind, für andere Elemente in organische Verbindungen einzuführen. Man ist in solchen Fällen in der Regel gezwungen, derartige Körper in Verbindung mit einem Elemente anzuwenden, das zu demjenigen, welches substituirt werden soll, eine grosse Verwandtschaft hat, und welches im Moment, wo es sich mit diesem vereinigt, in der ursprünglichen Verbindung gleichsam einen Platz frei macht, welcher sogleich von dem einzuführenden Körper in Besitz genommen wird.

Wie grosser Anwendung diese Methode der Substitution fähig ist, davon giebt die fast unübersehbare Anzahl von Verbindungen, welche wir ihr verdanken, das glänzendste Zeugniss, und die in der neuesten Zeit bewerkstelligte Einführung der Aetherradicale für Sauerstoff in der Kohlensäure bildet einen neuen Abschnitt in der Geschichte derselben.

Die Entdeckung der directen Bildung fetter Säuren aus Kohlen-

säure berechtigt zu der Erwartung, dass es bei noch grösserer Verallgemeinerung jener Methoden gelingen werde, auch die complicirteren Körpergruppen, welche wir als Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers kennen, aus den einfachen Elementen künstlich aufzubauen und noch manche andere Verbindungen zu erzeugen, die durch ihre Bildungsweise und chemisches Verhalten für die Lösung mancher theoretischer Fragen voraussichtlich nicht ohne Wichtigkeit bleiben dürften.

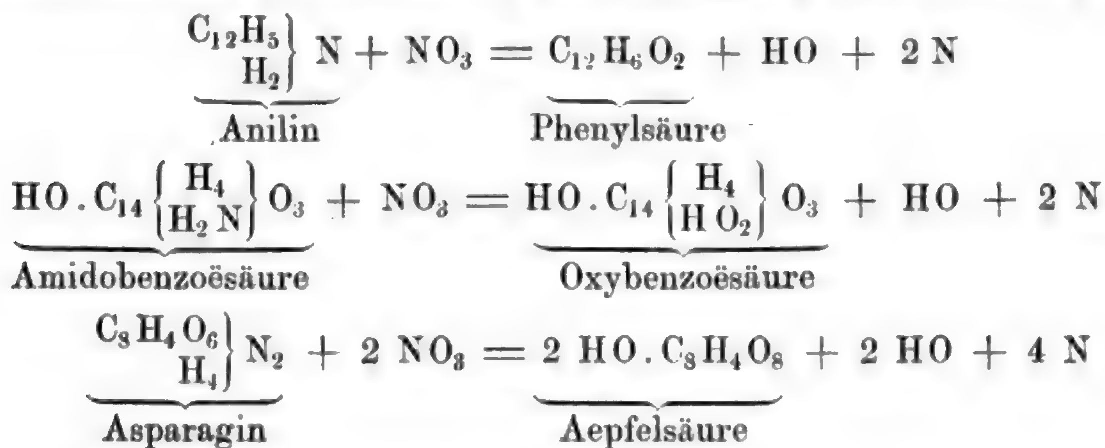
Eine solche Klasse von Verbindungen glaube ich durch Vertretung des Wasserstoffs durch Stickstoff unter den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Amidoverbindungen entdeckt zu haben. Ehe ich zur näheren Beschreibung derselben übergehe, möge hier eine kurze Besprechung der Reactionen Platz finden, welche man bis jetzt bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidverbindungen beobachtet hat.

Bekanntlich war es Piria[1]), welcher zuerst das Asparagin durch salpetrige Säure in Aepfelsäure überführte. Seit dieser Zeit ist die salpetrige Säure ein allgemeines Reagens auf die Amidverbindungen geworden, dessen Anwendung besonders Strecker zu sehr interessanten Ergebnissen geführt hat. Der Process, welcher sich hier vollzieht, lässt sich allgemein folgendermaassen darstellen:



$$R'H_2N + NO_3 = R'HO_2 + HO + N_2$$
$$R''H_4N_2 + 2\,NO_3 = R''H_2O_4 + 2\,HO + N_4$$

Bedeuten hier R', R'' Atomgruppen, mit welchen H_2N, H_4N_2 ohne Rücksicht auf die rationelle Constitution verbunden gedacht werden kann, so ist der Process einfach so, dass für jeden Werth H_2N der Werth HO_2 unter Entbindung von Stickstoff und Wasser eintritt. So verwandelt sich das Anilin in Phenylsäure, die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure, das Asparagin in Aepfelsäure u. s. w.



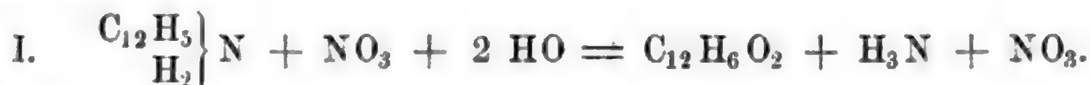
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure}} + HO + 2\,N$$

$$\underbrace{HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Oxybenzoësäure}} + HO + 2\,N$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Asparagin}} + 2\,NO_3 = \underbrace{2\,HO.C_8H_4O_8}_{\text{Aepfelsäure}} + 2\,HO + 4\,N$$

[1]) Im Auszuge: Annalen der Chemie, Bd. LXVIII, S. 343 ff.

Nach Matthiessen [1]) ist dieser Process nicht ganz so wie eben angedeutet. Er theilt sich nach ihm in zwei bestimmt verschiedene Phasen, welche sich am besten durch ein concretes Beispiel veranschaulichen lassen:



$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + NO_3 + 2\,HO = C_{12}H_6O_2 + H_3N + NO_3.$$



$$\text{II.}\quad H_3N + NO_3 = 3\,HO + 2\,N.$$

Das erste Stadium der von der salpetrigen Säure eingeleiteten Zersetzung besteht, wie die erste Gleichung zeigt, bloss in einer Umsetzung der Bestandtheile der Amidverbindung mit zwei Atomen Wasser, und es ist Matthiessen gelungen, die nämliche Reaction durch Salpetersäure, Kali und durch Braunstein und Schwefelsäure hervorzubringen. Erst im zweiten Stadium zerlegt sich das gebildete Ammoniak mit der salpetrigen Säure in Wasser und Stickstoff.

Es sind bis jetzt nur wenig Fälle bekannt, in denen die Producte der Zersetzung sich anders gestalten, wie eben angeführt. So verwandelt sich nach Alfred Noble [2]) das Benzidin, wenn man es im Dampfe der salpetrigen Säure schwach erhitzt, in Azobenzol, folgender Gleichung gemäss:



$$C_{12}H_6N + NO_3 = C_{12}H_5N + HO.$$

Ferner hat Debus [3]) das sulphocarbaminsaure Aethyloxyd (Xanthogenamid), indem er es in wässeriger Lösung mit NO_3 behandelte, in oxysulphocyansaures Aethyloxyd übergeführt:



$$C_4H_5O\,.\,C_2(NH_2)S_2O + NO_3 = C_4H_5O\,.\,C_2NSO + 2\,HO + S + NO(?).$$

Auch das Kreatin erleidet nach Dessaignes [4]) eine abnorme Zersetzung, indem es in eine Base von der Zusammensetzung C_6H_5N umgewandelt wird.

Schliesslich will ich noch eine auffallende Thatsache erwähnen, welche R. Ganahl [5]) bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Naphtalidin beobachtet hat. Er erhielt hier eine Säure, deren Zusammensetzung er vorläufig durch die Formel $C_{18}H_6N_2O_8$ ausdrückt. Die Bildung derselben lässt sich, im Falle diese Formel die richtige ist, durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$C_{20}H_9N + 5\,NO_3 = C_{18}H_6N_2O_8 + 4\,N + C_2O_4 + 3\,HO.$$

---

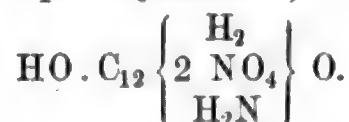
[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVIII, S. 212. — [2]) Daselbst Bd. XCVIII, S. 255. — [3]) Daselbst Bd. LXXXII, S. 253. — [4]) Compt. rend. Bd. XXXVIII, S. 839 (Annalen der Chemie, Bd. XCII, S. 410). — [5]) Annalen der Chemie, Bd. XCIX, S. 240.

Es ist dieses, so viel mir bekannt, der einzige Fall, wo durch den in Rede stehenden Process die ursprüngliche Verbindung in eine stickstoffreichere umgewandelt ist.

Bei fast allen erwähnten Beispielen leitete man entweder die salpetrige Säure in die wässerige Lösung der zu zersetzenden Substanz, oder man löste letztere in verdünnter Salpetersäure und liess auf diese Lösung Stickoxydgas einwirken. Ganz gewiss hat man Alkohol und Aether aus dem Grunde vermieden, weil man annahm, dass sich hierbei die salpetrige Säure auf das Lösungsmittel selbst werfen würde.

Letzterer Umstand namentlich mag dazu beigetragen haben, dass die unten zu beschreibenden Körper bis jetzt unentdeckt blieben, indem die Bildung einer grossen Anzahl derselben die möglichste Ausschliessung von Wasser erheischt, weil dieses in vielen Fällen zersetzend auf die entstehende Verbindung einwirkt. Gleichwohl lassen sich auch einige derselben in wässeriger, ja sogar salpetersaurer Lösung erhalten; in beinahe allen Fällen jedoch wird es die zweckmässigste Methode bleiben, die Bildung der neuen Körper, je nach den Umständen, in alkoholischer oder ätherischer Lösung vorzunehmen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidinitrophenylsäure):



$$HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O.$$

Diazodinitrophenol. — Die zuerst von Wöhler beobachtete und von ihm Hämatinsalpetersäure genannte Verbindung wurde später von Girard durch Reduction der Trinitrophenylsäure mit Schwefelwasserstoff in reinem Zustande dargestellt. Sie bildet so in der Regel ziemlich grosse dunkelrubinrothe Nadeln oder Blättchen, welche sich ziemlich leicht in starkem Alkohol lösen. Nimmt man eine solche Lösung reiner Säure, welche ungefähr 50° C. warm ist, und leitet in dieselbe einen raschen Strom salpetriger Säure, entwickelt aus Salpetersäure und arseniger Säure, so bemerkt man zunächst, indem sich die Temperatur der Lösung erhöht, eine gelbe Färbung der ursprünglich röthlichen Flüssigkeit. Dabei wird die salpetrige Säure vollständig verschluckt und es entwickelt sich kaum etwas Gas. Hat man das Einleiten einige Zeit fortgesetzt, so bemerkt man die Ausscheidung einzelner gelber Blättchen, welche sich rasch vermehren und als glänzende Krystallmasse zu Boden setzen. Ver-

mehrt sich letztere nicht mehr, so ist der Process beendet. Werden nun die Krystalle, welche einen neuen Körper darstellen, von der Mutterlauge getrennt und einigemal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so sind sie rein zur Analyse. Eine weniger bequeme Methode, das Diazodinitrophenol darzustellen, besteht darin, dass man die Pikraminsäure in Salpetersäure löst und in dieselbe einen Strom von Stickoxydgas leitet. Bei nachherigem Concentriren der Lösung erhält man auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, welchen man vollständig durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd, welchem eine mehrere Zoll lange Lage frisch reducirter Kupferdrehspäne vorgelegt war, ausgeführt. Zu den Stickstoffbestimmungen habe ich Bunsen's Methode gewählt. Die Substanz wurde im Wasserbade getrocknet.

I. 0,431 Grm. gaben 0,545 C_2O_4 und 0,045 HO.
II. 0,246 Grm. gaben 0,316 C_2O_4 und 0,030 HO.
III. 0,391 Grm. gaben 0,490 C_2O_4 und 0,044 HO.
IV. 0,2557 Grm. gaben 0,3203 C_2O_4 und 0,030 HO.
V. Stickstoffbestimmung:

	Beobachtetes Volumen	Temperatur	Barometerstand	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne	Corrigirtes Volumen bei 0^0 u. 1000^{mm} Druck
Anfängliches Volumen (Gas feucht)	190,7	20,5	758,8	$258,1^{mm}$	85,6
Nach Absorption der C_2O_4 (Gas trocken)	63,5	21,6	755,0	$385,4^{mm}$	21,7

Also das Verhältniss des N: C_2O_4 = 21,7 : 63,9 = 1 : 2,94.

VI. Anfängliches Volumen bei 0^0 und 1000^{mm} Druck . . 101,1
Nach Absorption der C_2O_4 25,4

Hieraus ergiebt sich das Verhähltniss des N : C_2O_4 = 25,4 : 75,7 = 1:298.

Aus diesen Daten berechnet sich folgender Procentgehalt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	34,47	34,36	34,09	34,22	—	—	34,27
H	1,16	1,35	1,24	1,32	—	—	1,27
N	—	—	—	—	27,30	26,90	27,10.

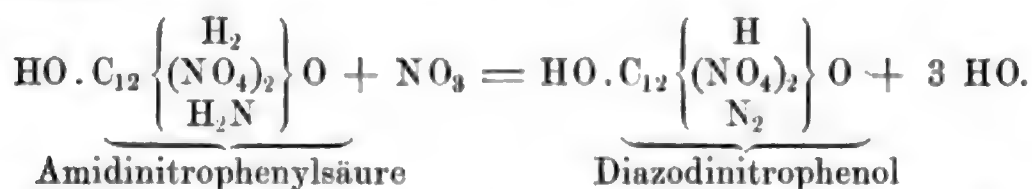
Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel:



$C_{12}H_2N_4O_{10}$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	34,28	34,27
H_2	2	0,95	1,27
N_4	56	26,67	27,10
O_{10}	80	38,10	—
	210	100,00	

Die Bildung dieses neuen Körpers geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidinitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 3\ HO.$$

In Rücksicht darauf, dass derselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigenthümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, gebe ich demselben in Ermangelung eines besseren den Namen Diazodinitrophenol.

Das Diazodinitrophenol krystallisirt in messing- bis goldgelben Blättchen von grosser Schönheit, ist schwer in Alkohol und wenig in Aether löslich. Es hat einen schwach bitteren Geschmack und verpufft in höherer Temperatur mit heftiger Explosion. Es ist ohne Reaction auf Lackmus und Curcuma.

Gewöhnliche Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure nehmen das Diazonitrophenol unverändert auf; überhaupt zeigt dasselbe eine grosse Beständigkeit den Säuren gegenüber. Es kann Tage lang mit rauchender Salpetersäure gekocht werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, und selbst rauchende Schwefelsäure zerstört es erst in höherer Temperatur. Trocknes Chlorgas, über dasselbe geleitet, bewirkt keine Veränderung. Wird das Diazodinitrophenol längere Zeit mit Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, gekocht, so tritt Zersetzung ein. Neben ein wenig eines harzigen Körpers erhält man ein rothbraunes Pulver, welches sich in Alkohol und Aether löst, jedoch nicht in Krystallen erhalten werden konnte. In Alkalien löst sich dieses mit braunrother Farbe. Diese Lösungen waren ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung erfährt das Diazodinitrophenol durch ätzende und kohlensaure Alkalien. Löst man es in Alkohol und versetzt diese Lösung mit kohlensaurem Kali, so findet namentlich beim gelinden Erwärmen unter Gasentwickelung Zersetzung statt, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung roth färbt. Wird nach Aufhören der Gasentwickelung der Alkohol abdestillirt, so erhält man beim Abkühlen des Rückstandes braunrothe na-

delförmige Krystalle eines Kalisalzes. Werden diese einigemal umkrystallisirt und ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, so fallen hellgelbe Blättchen nieder, die sich leicht in Alkohol lösen, auf dem Platinblech bei gelindem Erhitzen schmelzen und zuletzt bei gesteigerter Temperatur verpuffen. Mit den Basen bildet diese Säure meistens schön krystallisirende Salze. Diese Eigenschaften und nachfolgende Analyse stellen ihre Identität mit Dinitrophenylsäure: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O$ ausser Zweifel.

0,2886 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,4098 C_2O_4 und 0,0607 HO.

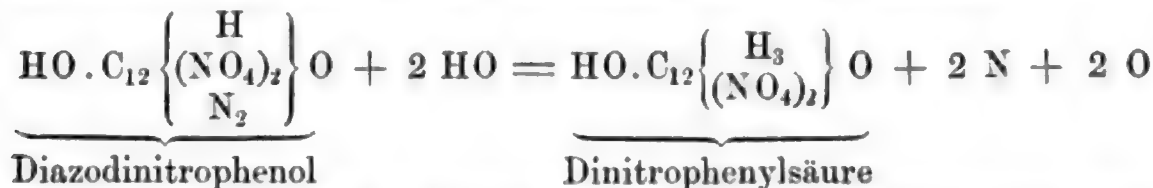
	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	39,13	38,72
H_4	4	2,17	2,33
N_2	28	15,22	—
O_{10}	80	43,48	—
	184	100,00	

Das Silbersalz, welches ich durch Zersetzung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber in gelben nadelförmigen Krystallen erhielt, gab bei 100° getrocknet folgende Zahlen:

I. 0,0386 Grm. gaben 0,345 C_2O_4 und 0,042 HO.
II. 0,4164 Grm. gaben 0,2035 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	24,74	24,36
H_3	3	1,03	1,21
N_2	28	9,62	—
O_{10}	80	27,49	—
Ag	108	37,12	36,77
	291	100,00	

Das bei der Zersetzung des Diazodinitrophenols mit kohlensaurem Kali auftretende Gas erwies sich bei der gasometrischen Analyse als reines Stickgas. Nimmt man an, dass die Bildung der Dinitrophenylsäure sich nach folgender Gleichung vollzieht:



$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 2\,HO = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Dinitrophenylsäure}} + 2\,N + 2\,O$$

so müsste entweder ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff oder Stickoxydulgas frei werden. Ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, dass der freiwerdende Sauerstoff verbraucht wird, um einen Theil Alkohol zu Aldehyd zu oxydiren. Nimmt man die Zersetzung in

wässeriger Lösung vor, so veranlasst der freiwerdende Sauerstoff die Bildung eines andern Zersetzungsproductes, welches möglicherweise Oxydinitrophenylsäure ist. Ich habe in einem mit Kohlensäure von Luft leer gemachten Apparate die Menge des bei obiger Zersetzung freiwerdenden Stickstoff bestimmt. Es gaben hierbei 0,237 Grm. 26,6 CC. N von 0^0 und 760^{mm} Druck, welche 0,0334 Grm. wiegen = 14,1 Proc. der angewandten Substanz. Nach obiger Zersetzungsformel sollten 13,3 Proc. frei werden.

Bei obiger Darstellung des Diazodinitrophenols wurde die Pikraminsäure in Alkohol gelöst und in diese Lösung salpetrige Säure geleitet. Verfährt man aber umgekehrt, und sättigt man zuvor den Alkohol mit salpetriger Säure, oder nimmt man die Mutterlauge, aus welcher bei der Darstellung des Diazodinitrophenols das letztere niederfiel, und trägt man in dieselbe, nachdem man etwas erwärmt hat, die Pikraminsäure ein, so wird letztere unter reichlicher Gasentwickelung gelöst, ohne dass sich Diazodinitrophenol abscheidet. Trägt man nur so lange ein, als sich Gasentwickelung zeigt, destillirt dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche bei weiterer Reinigung alle Eigenschaften der Dinitrophenylsäure zeigen. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

I. 0,221 Grm. Substanz gaben bei 100^0 getrocknet 0,3108 C_2O_4 und 0,0468 HO.

II. 0,2475 Grm. gaben 0,3545 C_2O_4 und 0,0538 HO.

Die Formel $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ (NO_4)_2 \end{matrix} \right\} O$ verlangt:

		Gefunden I.	Gefunden II.
C	39,13	38,93	39,06
H	2,17	2,36	2,41

Es ist diese Darstellung wegen der Käuflichkeit der Pikrinsäure unbedingt die bequemste Methode, um sich die Dinitrophenylsäure mit Leichtigkeit in grosser Menge und von vollkommener Reinheit zu bereiten.

Dieselbe Säure erhält man auch, wenn man wie bei der Darstellung des Diazodinitrophenols verfährt, aber unreine Pikraminsäure anwendet. Während nämlich die Darstellung des Diazodinitrophenols bei Anwendung absolut reiner Pikraminsäure stets gelingt, so erhält man doch keine Spur davon, wenn man unreine Pikraminsäure anwendet. Neben einer kleinen Menge eines braunen Körpers, welcher sich aus der alkoholischen Lösung ausscheidet, gewinnt man vielmehr Dinitrophenylsäure, welche in Alkohol gelöst bleibt. Spuren von Dinitro-

phenylsäure findet man übrigens bei jeder Darstellung des Diazodinitrophenols.

Diazonitrophenol. — Diese Verbindung entsteht durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die von Laurent und Gerhardt durch Reduction der Dinitrophenylsäure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen, und von ihnen Diphenaminsäure genannten Verbindung. Diese Chemiker fanden sich durch die Analyse des Silbersalzes dieser Säure veranlasst, dieselbe als zweibasisch anzunehmen, und gaben ihr deshalb ein doppelt so hohes Atomgewicht, als wie man gemäss der Entstehung der Säure aus Dinitrophenylsäure hätte erwarten sollen. Einige Chemiker betrachten die Säure aus letzterem Grunde als einbasisch und nennen sie Aminitrophenylsäure, nach der Formel: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ N_2N \end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt, während Laurent und Gerhardt ihr die Formel: $2\,HO . C_{24}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ (NO_4)_2 \\ H_2N)_2 \end{matrix}\right\}O_2$ gaben. Ich habe angenommen, dass die unten zu beschreibende Verbindung sich von der einbasischen Säure ableitet, und ihr deshalb den Namen Diazonitrophenol gegeben.

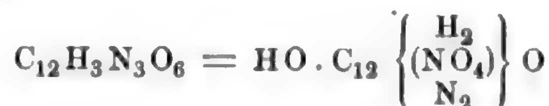
Um letztere Verbindung darzustellen, verfährt man etwas abweichend von der Darstellung des Diazodinitrophenols, indem man die Amidosäure nicht in alkoholischer, sondern in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt. Letzteres Verfahren musste deshalb eingeschlagen werden, weil bei der leichten Löslichkeit des Diazonitrophenols in Alkohol dieses während seiner Bildung nicht ausfällt, und durch Concentriren der Lösung es kaum möglich ist, dasselbe unzersetzt zu erhalten. Diesen Missständen ist man überhoben durch Anwendung einer ätherischen Lösung der Aminitrophenylsäure, aus welcher nach kurzem Einleiten der salpetrigen Säure das Diazonitrophenol fast vollständig ausfällt, ohne dass die geringste Entwickelung von Stickgas stattfindet. Wird das so erhaltene Product einigemal mit Aether gewaschen, so ist es schon zur Analyse rein; doch habe ich die analysirte Verbindung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und dann über Schwefelsäure getrocknet:

I. 0,3642 Grm. gaben 0,5819 C_2O_4 und 0,069 HO.
II. 0,2377 Grm. gaben 0,3787 C_2O_4 und 0,046 HO.
III. Stickstoffbestimmung nach Bunsen's Methode:

	Beobachtetes Volumen	Temperatur	Barometerstand	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne	Corrigirtes Volumen bei 0^0 u. 1000^{mm} Druck
Anfängliches Volumen (Gas feucht)	187,9	5,1	738,9	$240{,}0^{mm}$	90,74
Nach Absorption der C_2O_4 (Gas trocken)	50,3	3,9	749,3	$378{,}6^{mm}$	18,58

Hieraus ergiebt sich das Verhältniss des $N : C_2O_4 = \frac{18{,}58}{72{,}16} = 1 : 3{,}9$.

Aus obigen Zahlen berechnet sich folgender Procentgehalt, welcher mit der Formel:



$$C_{12}H_3N_3O_6 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (NO_4) \\ N_2 \end{matrix}\right\}O$$

genügend übereinstimmt[1]).

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	III.
C_{12}	72	43,64	43,53	43,45	—
H_3	3	1,82	2,10	1,91	—
N_3	42	25,45	—	—	26,23
O_6	48	—	—	—	—
	165	100,00			

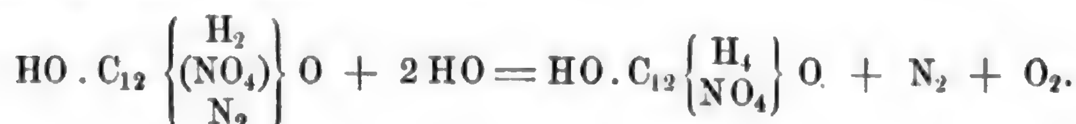
Das Diazonitrophenol fällt bei der Darstellung aus der ätherischen Lösung als bräunlich-gelbe körnige Masse nieder. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, erhält man es nach Verdunstung desselben in der nämlichen Form. In heissem Wasser ist es sehr schwer und nicht ganz ohne Zersetzung löslich, indem ein Theil sich dabei in ein amorphes rothes Pulver umwandelt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der grösste Theil desselben in kleinen gelben Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop als dicke Säulen erscheinen. Diese Krystalle

[1]) Ich habe in einer vorläufigen Notiz über diese Körper (Annalen der Chemie, Bd. CVI, S. 123) angenommen, dass das Diazonitrophenol nach der Formel $C_{12}H_3N_3O_6 + HO$ zusammengesetzt sei. Diese Annahme verdanke ich zwei Verbrennungen, welche ich mit einer Substanz ausführte, die sich später als nicht vollkommen rein erwies.

haben einen süsslich-bittern Geschmack und geben beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver, welches, dem Lichte ausgesetzt, nach kurzer Zeit eine hochrothe Farbe annimmt. Das Diazonitrophenol zeigt keine Farbenveränderung der Pflanzenpapiere, und verhält sich in dieser Beziehung ebenso indifferent, wie das Diazodinitrophenol und das später zu beschreibende Diazonitrochlorphenol. Die trockne Verbindung darf nicht bis 100⁰ erhitzt werden, da sie sich bei dieser Temperatur unter heftiger Explosion zersetzt und dann eine zerstörende Wirkung ausübt, welche sich nur mit der des Knallquecksilbers vergleichen lässt.

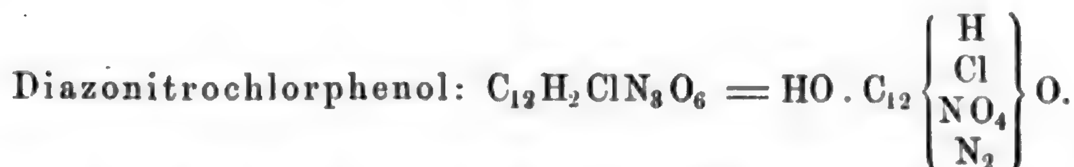
Von Aether wird das Diazonitrophenol nur in geringer Menge aufgenommen, dagegen wird es von kalter Salzsäure und Schwefelsäure leicht ohne Zersetzung gelöst; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich als rother flockiger Niederschlag wieder aus. Mit kochender rauchender Salpetersäure behandelt erzeugt es einen Körper, welcher auf Zusatz von Wasser in schönen gelben Flocken niederfällt.

Wird die alkoholische Lösung des Diazonitrophenols mit kohlensaurem Kali versetzt und gelinde erwärmt, so erfolgt eine der beim Diazodinitrophenol beschriebenen ganz analoge Zersetzung unter Entbindung von Stickgas. Wird der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand in wässeriger Lösung mit Säuren versetzt, so erhält man einen braunrothen amorphen Niederschlag, welcher jedoch weder das von Hofmann entdeckte Nitrophenol, noch die kürzlich von Fritsche beschriebene Isonitrophensäure ist, deren Bildung man hätte erwarten sollen, im Falle die Umsetzung sich nach folgender Formel vollzieht:



$$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)\\N_2\end{matrix}\right\}O + 2\,HO = HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O + N_2 + O_2.$$

Möglicherweise ist es eine Säure von der Formel $2\,HO\,.\,C_{24}\left(\begin{matrix}H_8\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)O_2$; das oben beschriebene Diazonitrophenol wäre dann nach der Formel: $2\,HO\,.\,C_{24}\left\{\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\\N_4\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt.



Diazonitrochlorphenol: $C_{12}H_2ClN_3O_6 = HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\Cl\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right\}O.$

— Durch Reduction der Dinitrochlorphenylsäure, welche ich in den

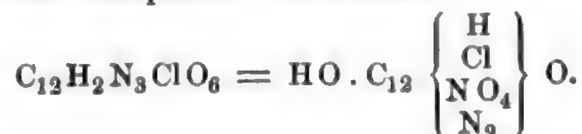
Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 286 beschrieben habe, erhält man eine prachtvoll krystallisirende Amidosäure von der Zusammensetzung: HO.



$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ NO_4 \\ Cl \\ H_2N \end{matrix}\right\} O$, die ebendaselbst beschrieben ist. Löst man diese Amidonitrochlorphenylsäure in Alkohol und verfährt ganz wie bei Darstellung der vorhergehenden Verbindungen, indem man in die etwas erwärmte alkoholische Lösung einen raschen Strom salpetriger Säure leitet, so wird letztere vollständig absorbirt und nach einiger Zeit fällt das Diazonitrochlorphenol krystallinisch zu Boden. Eben so leicht erhält man es auch, wenn man zuvor den Alkohol mit salpetriger Säure sättigt und in diese Lösung die Amidonitrochlorphenylsäure einträgt. In beiden Fällen trennt man es von der Mutterlauge und krystallisirt es aus Alkohol um, welcher es beim Erkalten in grossen braunrothen säulenförmigen Krystallen von vollkommener Reinheit absetzt. Diese gaben, nachdem sie bei 100° getrocknet waren, bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2075 Grm. gaben 0,2765 C_2O_4 und 0,0241 HO.
II. 0,476 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,343 AgCl.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



$$C_{12}H_2N_3ClO_6 = HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ Cl \\ NO_4 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O.$$

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	72	36,09	36,34	—
H_2	2	1,00	1,29	—
N_3	42	21,05	—	—
Cl	35,5	17,80	—	17,82
O_6	48	24,06	—	—
	199,5	100,00		

Das Diazonitrochlorphenol besitzt eine sehr grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, erhält man es, wie oben bemerkt, in braunrothen säulenförmigen Krystallen. In heissem Wasser und Aether ist es ebenfalls schwer löslich. Aus ersterem krystallisirt es in grünlich-goldgelben Blättchen, aus letzterem in garbenförmig gruppirten Nadeln. Löst man es in gewöhnlicher Schwefelsäure auf und versetzt diese Lösung mit Wasser, so erhält man es in fadenförmigen Krystallen, welche oft die Länge von drei Zoll erreichen.

In seinem übrigen Verhalten zeigt es die grösste Aehnlichkeit

mit dem vorher beschriebenen Körper. Wie dieser löst es sich leicht und ohne Veränderung in Säuren auf, und ebenso nimmt das gelbe Pulver desselben, dem Licht ausgesetzt, eine hochrothe Farbe an. Nur in der Wärme ist das Diazonitrochlorphenol weit beständiger, als das Diazonitrophenol, indem es ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden kann; stärker erhitzt verpufft es ebenfalls lebhaft.

Mit Alkalien in alkoholischer Lösung erleidet es dieselbe Zersetzung, man erhält unter Entwickelung von Stickgas in Verbindung mit dem Alkali eine Säure, die Chlornitrophenylsäure, welche in jeder Beziehung dem correspondirenden Zersetzungsproduct aus dem Diazonitrophenol ähnlich ist.

Die oben beschriebenen Diazoverbindungen nehmen in mehrfacher Weise unsere Aufmerksamkeit für sich in Anspruch. Einmal ist ihre Entstehungsweise, den bisherigen Erfahrungen gegenüber, ungewöhnlich, sodann sind überhaupt Substitutionen von Wasserstoff durch Stickstoff in organischen Radicalen noch nicht bekannt; am wenigsten aber harmonirt die Wahrnehmung mit unseren bisherigen Vorstellungen über Aequivalentwerth des Stickstoffs, dass derselbe, je ein Atom Wasserstoff substituirend, als einatomiges Element in das Radical der Phenylsäure eintritt.

Wir sind gewohnt, den Stickstoff als dreiatomiges Element zu betrachten, und in der That sehen wir auch bei der Zersetzung der Amidophenylsäuren durch salpetrige Säure den Stickstoff des letzteren für drei Atome Wasserstoff, die dabei aus der Verbindung eliminirt werden, in dieselbe eintreten, aber nicht mit dem Aequivalentwerth von drei, sondern nur von ein Atom Wasserstoff. Das Diazonitrophenol ist Nitrophenylsäure, welche zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff substituirt enthält.

Wenn irgend etwas geeignet ist, den Beweis zu liefern, dass die Diazophenole zu den betreffenden Phenylsäuren in der eben ausgesprochenen Relation stehen, so ist es die Beobachtung, dass wir die zwei Stickstoffatome geradezu durch zwei Atome Wasserstoff substituiren können und so die betreffenden Phenylsäuren reproduciren. Ich werde in einer zweiten Abhandlung zeigen, dass in anderen ähnlichen Diazoverbindungen die beiden Stickstoffatome sich unmittelbar auch durch die Elemente von je ein Atom Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ersetzen lassen.

Jene Diazosäuren liefern wie mir scheint einen stricten Beweis

dafür, dass ein Element je nach den Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben kann, während sein Atomgewicht unverändert dasselbe bleibt.

IX.

Ueber directe Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure;

von Eduard Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 217; 1860.)

Die von Prof. Kolbe ausgesprochene Ansicht, dass die Milchsäure Oxypropionsäure sei, hat durch die Versuche von Ulrich [1]) über die Umwandlung derselben in Chlorpropionsäure und dann weiter in Propionsäure einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt. Wenn dieser Vorstellung gemäss die Milchsäure ein Abkömmling der Propionsäure ist und zu dieser in so einfacher Beziehung steht, dass sie die Atomgruppe HO_2 an der Stelle von ein Atom Wasserstoff im Radical der Propionsäure in derselben Weise enthält, wie in der Chlorpropionsäure ein Atom Chlor diesen Platz ausfüllt, so darf man erwarten, dass es gelingen werde, das Glied HO_2 in der Milchsäure unmittelbar wieder durch Wasserstoff zu substituiren und so die Propionsäure direct zu regeneriren. Selbstverständlich würde hierdurch jene Hypothese über die Constitution der Milchsäure eine neue Stütze gewinnen. — Prof. Kolbe forderte mich auf, in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Der Milchsäure die zwei Sauerstoffatome zu entziehen, welche sie mehr enthält, als die Propionsäure, und sie in diese zu verwandeln, gelingt nicht durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch auch durch Auflösen von Natrium in wässeriger Milchsäure, noch durch den aus saurer oder aus alkoholischer Lösung durch einen starken Strom elektrolytisch entbundenen Wasserstoff, noch endlich durch

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 268.

Auflösen von Zinn oder Zink in kochender, stark alkalischer Lösung der Säure.

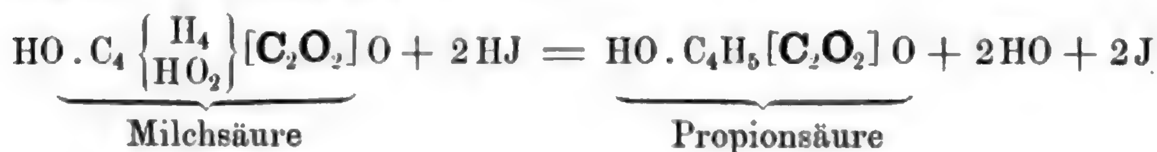
Merkwürdigerweise erfolgt aber die beabsichtigte Reduction leicht durch Agentien, die sonst viel weniger energisch wirken, als obige Reductionsmittel. Dahin gehört die Jodwasserstoffsäure.

Sättigt man concentrirte, zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Milchsäure unter Abkühlung mit Jodwasserstoffsäuregas, so erfolgt schon während der Absorption derselben Bräunung von frei werdendem Jod. Wird diese Flüssigkeit dann in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 140° C. erhitzt, so ist sie intensiv dunkel gefärbt und enthält eine Menge ausgeschiedenes Jod. Ich habe die davon abfiltrirte Säurelösung mit Kalilauge neutralisirt, nachher wieder mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Das saure Destillat enthält Propionsäure nebst etwas aufgelöstem Jod und Jodwasserstoff. Es wurde mit kohlensaurem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt und darauf die heiss filtrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation abgedampft. Die gewonnene Krystallmasse hatte ganz das Aussehen des propionsauren Silberoxyds. — Die zu den nachfolgenden Analysen benutzte Substanz war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2767 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,165 Grm. metallisches Silber.
0,3644 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,260 Kohlensäure und 0,0914 Wasser = 19,4 Proc. Kohlenstoff und 2,7 Proc. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_6	36	19,9	19,4
H_5	5	2,7	2,7
O_4	32	17,8	—
Ag	108	59,6	59,6
	181	100,0	

Jene Umwandlung der Milchsäure zu Propionsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Milchsäure}} + 2HJ = \underbrace{HO.C_4H_5[C_2O_2]O}_{\text{Propionsäure}} + 2HO + 2J$$

Noch einfacher und vollständiger geschieht diese Reduction der Milchsäure, wenn man 3,5 Theile derselben, mit sehr wenig Wasser vermischt, in einer Retorte mit 4 Theilen Zweifach-Jodphosphor (PJ_2) versetzt und die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt; es destillirt dann Propionsäure durch Jod gefärbt

über. Man befreit dies saure Destillat vom aufgelösten Jod am besten dadurch, dass man es mit Wasser verdünnt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt. Die klare wässerige Lösung wird dann heiss mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten der grösste Theil des gelösten propionsauren Silberoxyds krystallinisch nieder.

0,3224 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1917 Grm. metallisches Silber, einem Gehalt von 59,4 Proc. entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,6 Proc. Silber.

Ich halte es für überflüssig, die Identität der aus Milchsäure durch Jodwasserstoff und Jodphosphor direct gewonnenen Säure mit der Propionsäure hier noch durch weitere Angaben zu constatiren.

X.

Ueber die Rückbildung des Alanins aus Milchsäure;

von H. Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 220; 1860.)

Nachdem das Alanin als Amidopropionsäure und die Milchsäure als Oxypropionsäure erkannt sind, liegt es nahe, zu vermuthen, dass es ebensowohl gelingen werde, die Milchsäure rückwärts in Alanin zu verwandeln, wie Strecker das Alanin in Milchsäure überzuführen längst gelehrt hat. In der That lässt sich diese Umwandlung leicht auf folgende Weise bewerkstelligen.

Man führt die Milchsäure durch Destillation ihres trocknen Kalksalzes mit Fünffach-Chlorphosphor zunächst in Chlorpropioxylchlorid und dieses durch Behandlung mit absolutem Alkohol in Chlorpropionsäureäther über.

Dieser Chlorpropionsäureäther wird mit sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt, bis Alles zu einer homogenen klaren Flüssigkeit geworden ist, die Flüssigkeit alsdann im Wasserbade möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure ange-

säuert und wieder zur Trockne gebracht, die trockne zerkleinerte Masse mit einer heissen Mischung von Alkohol und Aether ausgezogen, welche den grössten Theil des Salmiaks ungelöst zurücklässt, und das Filtrat zur Verjagung des Alkohols und Aethers mit Wasser anhaltend gekocht. Das noch aufgelöste Chlorammonium zerstört man am besten auf die Weise, dass man die wässerige Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Bleioxydhydrat so lange einkocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist. Alles Chlor des Chlorammoniums geht hierbei so vollständig in unlösliches basisches Chlorblei über, dass die abfiltrirte Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Man fällt darauf das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft die abfiltrirte Lösung bei mässiger Wärme ziemlich weit ein und lässt unter dem Exsiccator krystallisiren. Die Krystalle sind Alanin, welches man durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der syrupartigen Mutterlauge (wahrscheinlich milchsaures Alanin) befreit und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser vollends reinigt. Man erhält es so in harten, zwischen den Zähnen knirschenden, süss schmeckenden Krystallen. Ich habe die im Wasserbade getrocknete Substanz analysirt und folgende Zahlen erhalten:

0,300 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser = 40,3 Proc. Kohlenstoff und 7,9 Proc. Wasserstoff. Diese Zahlen passen sehr genau zur Zusammensetzung des Alanins:

$$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O, \text{ nämlich:}$$

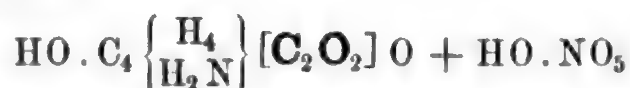
	berechnet		gefunden
C_6	36	40,4	40,3
H_7	7	7,8	7,9
N	14	15,7	—
O_4	32	36,1	—
	89	100,0	

Die Umwandlung des Chlorpropionsäureäthers durch Ammoniak in Alanin, Salmiak und Alkohol erfolgt nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_5O . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O}_{\text{Chlorpropions. Aethyloxyd}} + 2\, H_3N + 2\, HO = \underbrace{HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [C_2 O_2] O}_{\text{Amidopropionsäure}}$$
$$+ H_4NCl + C_4H_5O . HO.$$

Als ich bei einem anderen Versuch zufällig statt des reinen Bleioxyds die noch basisch-salpetersaures Bleioxyd enthaltende Verbindung wie oben anwandte, erhielt ich schöne zolllange Krystalle von salpetersaurem Alanin.

Nach sorgfältigem Abpressen zwischen Fliesspapier und anhaltendem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk gaben 0,359 Grm. dieser Verbindung, wie zuvor mit Kupferoxyd verbrannt, 0,310 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser, = 23,5 Proc. Kohlenstoff und 5,4 Proc. Wasserstoff. Die Formel des salpetersauren Alanins:



$$HO \, . \, C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2 O_2}] \, O + HO \, . \, NO_5$$

verlangt 23,7 Proc. Kohlenstoff und 5,3 Proc. Wasserstoff.

Der Versuch, das Chlorpropioxylchlorid unmittelbar durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak in Alanin zu verwandeln, gab nicht das gewünschte Resultat. Wie es schien, bildete sich hierbei nur milchsaures Ammoniak.

XI.

Ueber die Constitution und Basicität der Milchsäure;

von Demselben.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 223; 1860.)

Ueber die chemische Constitution der Milchsäure, des Alanins und selbst der Chlorpropionsäure, sowie namentlich auch über die Basicität der ersteren herrschen gegenwärtig verschiedene Ansichten. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die Constitution der Milchsäure hat Wurtz seine frühere Annahme, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei, vertheidigt und zu Gunsten derselben neue Argumente beigebracht, welche die zuletzt von Ulrich und mir [1]) für die Monobasicität derselben geltend gemachten Gründe entkräften sollen. Ich sehe mich hierdurch veranlasst, diesen Gegenstand nochmals, und mit besonderer Rücksicht auf jene Arbeit von Wurtz, von neutralem Standpunkte aus zu beleuchten.

Man hat bei Erörterung der Frage nach der chemischen Constitution obiger Verbindungen in erster Linie zu berücksichtigen, dass die Propionsäure, Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure (Alanin)

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 257 ff.

und Oxypropionsäure (Milchsäure) unter sich im genauesten Zusammenhange stehen, dass die Chlorpropionsäure Abkömmling der Propionsäure ist, dass wir jene durch einfache Substitutionsprocesse in Amidopropionsäure und Oxypropionsäure verwandeln, dass wir ferner aus der Oxypropionsäure durch nicht minder einfache Processe die Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure und Propionsäure selbst, letztere sogar direct, regeneriren.

Als vor 20 Jahren Dumas die Trichloressigsäure entdeckte, glaubte man auf Grund falscher Voraussetzungen, dass dieselbe nicht mehr die Constitution der Essigsäure haben könne.

Als aber bald darauf Melsens die weitere Entdeckung machte, dass sich in der Trichloressigsäure alles Chlor direct gegen Wasserstoff austauschen und dass sie so geradezu wieder in Essigsäure sich verwandeln lasse, zweifelte Niemand mehr daran, dass die Essigsäure und Chloressigsäure, wie auch die später entdeckten Monochloressigsäure und Dibromessigsäure, die analogen näheren Bestandtheile in derselben Weise gruppirt enthalten. Mit demselben Rechte, meine ich, darf man behaupten, dass jene Abkömmlinge der Propionsäure, resp. Milchsäure, gleich constituirt sind und demselben Typus angehören, da sie sich durch die einfachsten Substitutionsprocesse vor- und rückwärts in einander verwandeln lassen.

Dies scheint Wurtz auch bis zu einem gewissen Grade anzuerkennen, da er ausspricht, dass die zweibasische Natur der von der Chlorpropionsäure derivirenden Milchsäure nicht wohl mit der Vorstellung vereinbar sei, dass diese Chlorpropionsäure noch die Constitution der Propionsäure selbst habe.

Wurtz sagt in jener Abhandlung, nachdem er eine interessante neue, aus buttersaurem Kali und Chlorpropionsäureäther erhaltene Verbindung beschrieben hat, deren Zusammensetzung er durch die Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_8H_7O_2)'\\(C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_4$ ausdrückt, Folgendes:

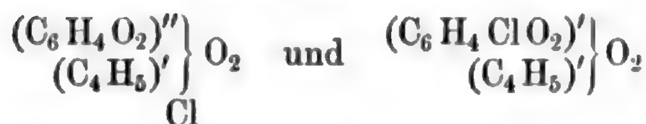
„Der Name: Chlormilchsäureäther, den ich gewählt habe, und die Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$ Cl drücken genau jene Art der Substitution aus. Aber man kann auch das Chlor, wie die neueren Versuche von Ulrich ergeben haben, durch Wasserstoff substituiren und gelangt dann in die Propionsäurereihe. Der von Kolbe für jene Verbindung vorgeschlagene Name: Chlorpropionsäureäther ist passend, um diese letzte Art der Substitution auszudrücken, ihm entspricht die ratio-

nelle Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClO_2)'\\(C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$. Man kann so dem Product der Einwirkung des Alkohols auf Chlorlactyl zwei rationelle Formeln beilegen und zwei Namen geben (Chlormilchsäureäther und Chlorpropionsäureäther), je nach den Reactionen, welche man ausdrücken will."

Ich bekenne, dass ich ein so weites chemisches Gewissen nicht besitze und ein solches Dogma niemals unterschreiben möchte, auch wenn mehr als eine schwache Hypothese auf dem Spiele stände. Ich bin der Ansicht, dass Wurtz mit jenen Worten seiner Hypothese selbst das Urtheil gesprochen hat.

Wenn anders zwei isomere Körper darum verschiedene Substanzen sind, weil sie ihre näheren Bestandtheile verschieden gruppirt enthalten, wenn ferner die rationelle Zusammensetzung, der empirischen Zusammensetzung gegenüber, diejenige ist, welche die näheren Bestandtheile einer Verbindung nebst der Rolle, welche diese darin spielen, angiebt, und wenn endlich die rationelle Formel der symbolische Ausdruck ist von der Vorstellung, die wir uns zur Zeit über die rationelle Zusammensetzung eines Körpers machen, so kann unmöglich, wie Wurtz vom Chlorpropionsäureäther meint, eine Verbindung zugleich zwei rationelle Formeln haben, d. i. verschieden constituirt sein. Niemand wird die Ansicht theilen, dass die Chlorpropionsäure, welche Milchsäure erzeugt, mit der, welche durch Wasserstoff in Propionsäure verwandelt wird, nicht identisch, sondern bloss isomer sei.

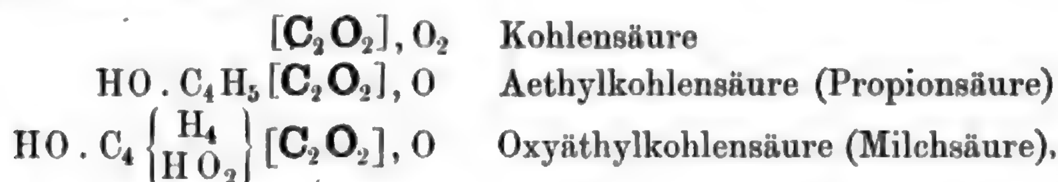
Meine so eben ausgesprochene Behauptung, dass eine Verbindung nicht verschieden constituirt sein, also auch nicht zugleich zwei rationelle Formeln haben kann, möchte vielleicht die Entgegnung veranlassen, dass ich selbst schon einem Körper verschiedene rationelle Formeln gegeben habe. Ich bemerke hierzu Folgendes. Da die rationellen Formeln symbolische Ausdrücke der Vorstellungen sind, die wir uns zur Zeit über die chemische Constitution der chemischen Verbindungen machen, und da diese Vorstellungen mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Modificationen erfahren, sogar sich total ändern können, so werden selbstverständlich für unsere berichtigten Ansichten über die näheren Bestandtheile eines Körpers und ihrer Stellung zu einander auch die symbolischen Ausdrücke sich ändern. Einer Verbindung gleichzeitig zwei verschiedene rationelle Formeln vindiciren, d. h. aussagen, dass sie bald diese, bald jene Körpergruppe als nähere Bestandtheile, vielleicht sogar auch noch auf verschiedene Weise mit einander verbunden enthalte, wie Wurtz' beide Formeln für den Chlorpropionsäureäther ausdrücken:



heisst etwas Unmögliches behaupten.

Ueber die chemische Constitution und Basicität der Milchsäure habe ich, gestützt auf ihre Bildungsweise und Beziehungen zur Propionsäure, sowie auf Grund ihres gesammten chemischen Verhaltens (Annalen der Chemie Bd. CIX, S. 257), die Ansicht ausgesprochen, dass sie eine einbasische Säure und ein Abkömmling der Propionsäure sei, aus dieser durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Atom der einatomigen Verbindung HO_2 entstanden, welche letztere entweder wirklich Wasserstoffsuperoxyd, oder eine isomere Substanz ist.

Ich will hier meine Ansicht noch präciser dahin aussprechen, dass ich die Milchsäure wie die Propionsäure für Derivate der Kohlensäure halte, und zwar durch Austausch eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome, bei dieser durch Aethyl, bei jener durch Oxyäthyl entstanden:



Wurtz betrachtet dagegen die Milchsäure als zweibasische Säure, nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = 2\,HO.(C_6H_4O_2)''\,O_2$ zusammengesetzt.

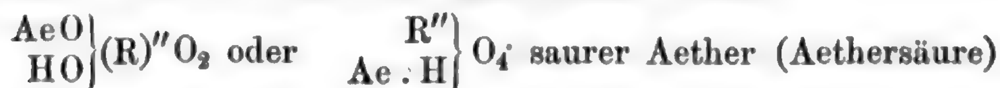
Es scheint mir hier vor Allem eine Verständigung darüber nothwendig zu sein, welche Säuren man als zweibasische anzusprechen hat. Ich meine, dass man allgemein diejenigen Sauerstoffsäuren als zweibasisch betrachtet, welche mit den Metalloxyden zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, bilden, nach folgenden allgemeinen Formeln zusammengesetzt:





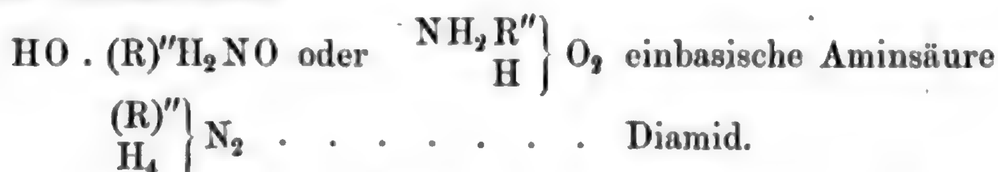


welche ferner neutrale und saure Aether bilden:





und welche einbasische Amidsäuren und Diamide bilden, deren erstere von den sauren, und letztere von den neutralen Ammoniaksalzen durch den Mindergehalt von zwei, resp. vier Atomen Wasser sich unterscheiden:



$HO . (R)''H_2NO$ oder $\left.\begin{matrix} NH_2R'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ einbasische Aminsäure

$\left.\begin{matrix} (R)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ . . . . Diamid.

Ausserdem ist in Bezug auf den vorliegenden Fall noch der Umstand zu beachten, dass unter allen als zweibasische Säuren mit Sicherheit bekannten Verbindungen keine existirt, die nicht gerade mit den Alkalien, überhaupt den starken Basen neutrale Salze giebt. Untersuchen wir nun, mit welchem Rechte die Milchsäure als zweibasische Säure betrachtet werden kann, so ergiebt sich Folgendes:

1. Es ist kein einziges sogenanntes neutrales, zwei Atome Metalloxyd enthaltendes milchsaures Salz bekannt. Das von Engelhardt und Maddrell[1]) untersuchte Kupfersalz, dessen Zusammensetzung Wurtz zu Gunsten seiner Ansicht anführt, ist durch Schlämmen von anderen gleichzeitig gebildeten unlöslichen Kupfersalzen zu trennen gesucht. Wie überhaupt durch dieses Verfahren eine scharfe Trennung solcher Verbindungen nicht wohl zu bewerkstelligen ist, so differirt der gefundene Kupferoxydgehalt von dem nach Wurtz' Formel berechneten um 2,7 Proc. und der Kohlenstoff um 1,2 Proc. Dieses Kupfersalz ist daher für obige Frage vollkommen bedeutungslos. Ebensowenig kann das einerseits von Engelhardt und Maddrell, andererseits von Brüning[2]) untersuchte Zinnoxydulsalz, welches nach der Formel: $2\,SnO . C_6H_4O_4$ zusammengesetzt sein soll, für die Frage nach der Basicität der Milchsäure ein Argument abgeben. Zinnsalze eignen sich nebst den Wismuthsalzen überhaupt nicht zur Bestimmung des Atomgewichts oder der Sättigungscapacität, was auch der vorliegende Fall deutlich zeigt, da das von Engelhardt und Maddrell dargestellte Salz, und das, welches Brüning nach demselben Verfahren bereitet hat, im Zinnoxydulgehalt um 1,7 Proc. differiren. Auch passt keine der angestellten Analysen besonders gut zu obiger Formel.

Gesetzt aber auch, es fände hier zufällig Uebereinstimmung statt, wie kommt es, muss man fragen, dass kein sogenanntes neutrales milchsaures Salz mit zwei Atomen Alkali oder alkalischer Erde

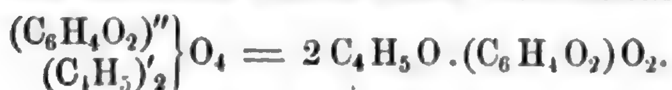
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXIII, S. 93. — [2]) Daselbst Bd. CIV, S. 192.

hat dargestellt werden können, dass fast alle angeblich sauren Salze, selbst das Zinksalz, neutral reagiren, während doch die sauren Salze selbst der schwächsten zweibasischen Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, saure Reaction haben?

Wer unbefangen die Zusammensetzung und Eigenschaften der milchsauren Metallsalze betrachtet, kann denselben kein Argument für die zweibasische Natur der Milchsäure entnehmen.

2. Es ist kein sogenannter neutraler, zwei Atome basisches Aethyloxyd[1]) enthaltender Aether der Milchsäure bekannt. Dieser Satz scheint in geradem Widerspruch zu stehen mit der kürzlich von Wurtz gemachten Entdeckung der sehr interessanten Verbindung, welche durch Behandlung des Chlorpropionsäureäthers mit Aethyloxyd-Natron entsteht, und welche Wurtz für den neutralen Aether seiner zweibasischen Milchsäure hält, nämlich:

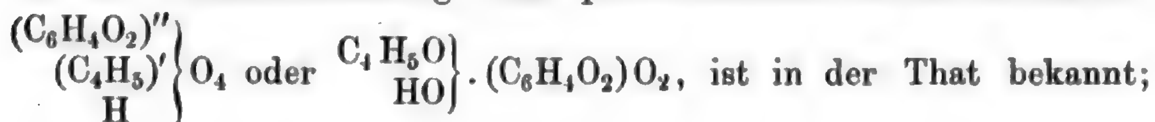


$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_4 = 2\,C_4H_5O.(C_6H_4O_2)O_2.$$

So beredt auch diese Formeln sprechen mögen, so entscheidet doch hier wie überall die Formel, ein Symbol, allein nichts. Es muss neben der Entstehungsweise der Verbindung auch das chemische Verhalten berücksichtigt werden.

Die neutralen Aether der zweibasischen Säuren stimmen darin überein, dass sie beim Kochen mit Natronlauge entweder geradezu in Alkohol und die Natronsalze der primären Säuren zerfallen (Oxaläther), oder dass sie nur die Hälfte des Aethyloxyds als Alkohol ausgeben und dann in Aethersäuren übergehen (schwefelsaures Aethyloxyd), die dann aber, nachdem sie vom Alkali durch eine stärkere Säure getrennt sind, beim Kochen mit Wasser in Alkohol und die ursprüngliche zweibasische Säure zerlegt werden.

Man darf demnach auch erwarten, dass jener neutrale Aether der vermeintlich zweibasischen Milchsäure durch Kochen mit wässeriger Natronlauge sogleich in Alkohol und milchsaures Natron oder in Alkohol und Aethermilchsäure zerfällt, welche letztere, vom Natron durch Salzsäure getrennt, in wässeriger Lösung beim Kochen Milchsäure und Alkohol geben müsste. Eine Verbindung von der Zusammensetzung dieser problematischen Aethermilchsäure:



$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)'\\H\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.(C_6H_4O_2)O_2$, ist in der That bekannt;

---

[1]) Das Aethyloxyd mag hier wie fernerhin der Kürze halber als Repräsentant der basischen Oxyde der Aetherradicale überhaupt gelten.

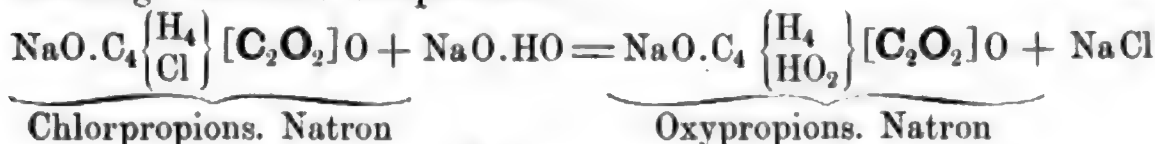
es ist die von Strecker entdeckte, als milchsaures Aethyloxyd beschriebene Verbindung: $C_4H_5O . C_6H_5O_5$, welche man durch Destillation von milchsaurem Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali erhält. Da diese schon in Berührung mit Wasser in Alkohol und Milchsäure zerfällt, so müsste im Fall der Identität jener neutrale Aether von Wurtz mit kochender wässeriger Natronlauge sogleich sich in Alkohol und Milchsäure zerlegen.

Wurtz hat leider hierüber keine Mittheilungen gemacht. Ohne den Körper in Händen gehabt zu haben, und ohne Wurtz vorgreifen zu wollen, glaube ich mit Bestimmtheit voraussagen zu können, dass das chemische Verhalten desselben ein ganz anderes ist, als es sein müsste, wenn er der neutrale Aether einer zweibasischen Milchsäure wäre. — Er ist offenbar nichts Anderes, als der Aether der Oxyäthylpropionsäure, einer Propionsäure, welche 1 At. Wasserstoff durch die Elemente von 1 At. Oxyäthyl: $C_4H_5O_2$, in derselben Weise substituirt enthält, wie dasselbe bei der Milchsäure durch HO_2 vertreten ist:

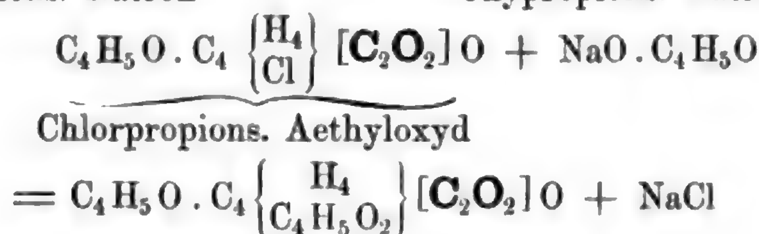


$$C_4H_5O . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O.$$

Seine Bildung aus Chlorpropionsäureäther und Aethyloxyd-Natron ist der Entstehung von Milchsäure aus Chlorpropionsäure und Natronlauge durchaus entsprechend:



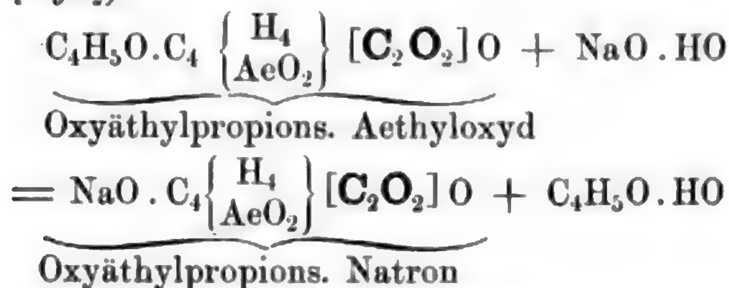
$$\underbrace{NaO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Chlorpropions. Natron}} + NaO.HO = \underbrace{NaO.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Oxypropions. Natron}} + NaCl$$



$$\underbrace{C_4H_5O . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Chlorpropions. Aethyloxyd}} + NaO . C_4H_5O$$

$$= \underbrace{C_4H_5O . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Oxyäthylpropions. Aethyloxyd}} + NaCl$$

Dieses oxyäthylpropionsaure Athyloxyd wird sich beim Kochen mit wässeriger Natronlauge in Alkohol und oxyäthylpropionsaures Natron zerlegen (ich wähle in nachstehender Gleichung das Zeichen AeO_2 für $C_4H_5O_2$):

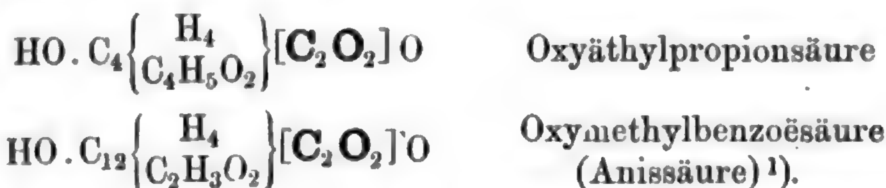


$$\underbrace{C_4H_5O.C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ AeO_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Oxyäthylpropions. Aethyloxyd}} + NaO . HO$$

$$= \underbrace{NaO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ AeO_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Oxyäthylpropions. Natron}} + C_4H_5O.HO$$

Durch fortgesetztes Kochen mit Natronlauge wird es nicht gelingen, dieses Natronsalz in milchsaures Salz und Alkohol zu verwandeln, und auch die freie Oxyäthylpropionsäure: $HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ Ae\,O_2\end{matrix}\right\}$ $[C_2O_2]\,O$ wird in wässeriger Lösung anhaltendes Kochen vertragen, ohne sich zu zersetzen, wodurch allein schon sie sich von dem isomeren eigentlichen Milchsäureäther: $C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ unterscheidet.

Ich vermuthe, dass die Oxyäthylpropionsäure mit der Anissäure gleiche Constitution hat, dass nämlich letztere von der Benzoësäure in gleicher Weise derivirt, wie jene von der Propionsäure, was sich in folgenden Formeln ausspricht:



$HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ Oxyäthylpropionsäure

$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ Oxymethylbenzoësäure (Anissäure)[1].

Es bleibt noch durch einen Versuch zu ermitteln, ob erstere Säure durch Erhitzen mit Baryt eine ähnliche Zersetzung erfährt, wie letztere, nämlich in kohlensauren Baryt und Aether oder die isomere Verbindung: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}H$. Ich halte es übrigens für wahrscheinlicher, dass hierbei eine tiefer eingreifende Zersetzung eintritt, da man auch durch Erhitzen von milchsaurem Kalk mit Kalkhydrat oder Natronkalk kein Aethyloxydhydrat, noch auch das isomere $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ HO_2\end{matrix}\right\}H$ erhält.

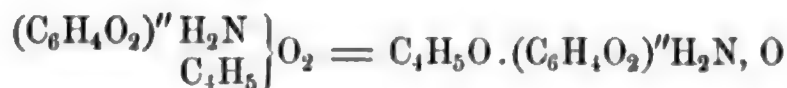
Jene Versuche über das Verhalten des in Rede stehenden Aethers gegen kochende Natronlauge, deren Mittheilung wir von Wurtz erwarten dürfen, werden ergeben, dass der Aether das eine Atom Aethyl in ganz anderer Verbindungsweise enthält, als das andere, und dass er nicht der neutrale Aether einer zweibasischen Säure ist.

3. Es ist weder eine Aminsäure noch ein Diamid der

---

[1]) Ich habe meine in den Annalen der Chemie Bd. CIX, S. 267 durch die Formel $HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\ HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ ausgedrückte Ansicht von der Zusammensetzungsweise der Anissäure aufgegeben. Ich vermuthe, dass die mit der Anissäure isomere Mandelsäure jene Toluylsäure ist, welche 1 Atom Wasserstoff durch HO_2 substituirt enthält.

Milchsäure bekannt. — Wurtz giebt an, durch Behandlung des obigen neutralen Aethers seiner vermeintlichen zweibasischen Milchsäure mit Ammoniak einen Lactaminsäureäther von der Zusammensetzung:



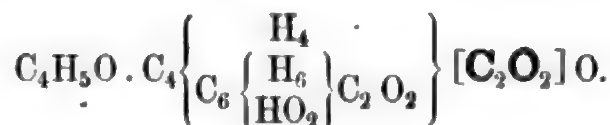
$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\,H_2N\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_5O.(C_6H_4O_2)''H_2N, O$$

erhalten zu haben, und vergleicht diese krystallinische Verbindung mit dem Oxaminsäureäther (dem Oxamethan). Derselbe führt jedoch für seine Ansicht weiter nichts an, als die durch die Analyse festgestellte procentische Zusammensetzung, die allerdings mit der aus jener Formel berechneten übereinstimmt. Wäre die Verbindung wirklich Lactaminsäureäther, so müsste sie, gemäss dem Verhalten aller Aminsäureäther, durch kochende verdünnte Natronlauge in Alkohol, Ammoniak und Milchsäure zerlegt werden. Wenn Wurtz diesen Versuch anstellt, so wird er, wie ich zuversichtlich glaube, finden, dass die Verbindung in Ammoniak und oxyäthylpropionsaures Natron zerfällt, denn sie ist in Wirklichkeit nicht Lactaminsäureäther, sondern Oxyäthylpropioxylamid: $\left.\begin{matrix}C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\\ H_2\end{matrix}\right\}$ **N**.

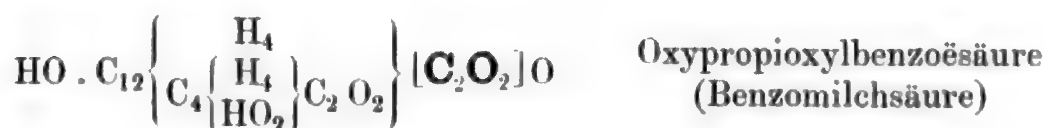
Wurtz führt endlich zu Gunsten seiner Ansicht über die zweibasische Natur der Milchsäure noch an, dass es ihm gelungen sei, aus dem Chlorpropionsäureäther durch Erhitzen mit buttersaurem Kali in alkoholischer Lösung einen neutralen Aether der zweibasischen Milchsäure zu gewinnen, welcher das sauerstoffhaltige Radical der Buttersäure enthalte. Er betrachtet diese gewiss sehr interessante Verbindung nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\ (C_8H_7O_2)'\\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)O\\ (C_8H_7O_2)O\end{matrix}\right\}.(C_6H_4O_2)O_2$ zusammengesetzt. Ueber ihr chemisches Verhalten hat Wurtz bis jetzt nur mitgetheilt, dass sie beim Erhitzen mit kaustischem Kali in einer hermetisch verschlossenen Röhre Alkohol erzeugt und dass sich dabei zugleich auch die von dem Aethyloxyd getrennte Milchbuttersäure: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\ (C_8H_7O_2)'\\ H\end{matrix}\right\}O_4$ zu spalten scheine.

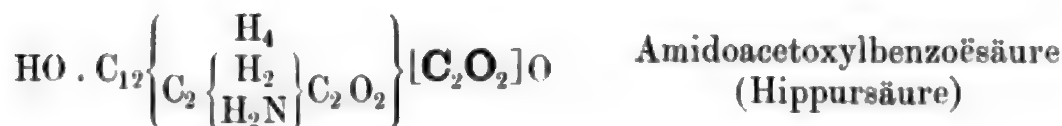
Wenn die Verbindung diese Zusammensetzung hätte, so würde sie bei jener Zersetzung durch Alkalien oder durch Kochen mit Säuren, analog dem Verhalten der Benzoëmilchsäure, in Buttersäure und Milchsäure zerfallen. Ich meine jedoch, dass sie eine ganz andere Zusammensetzung hat und dass sie andere Zersetzungsproducte liefert. Ich halte sie für den Aether einer Propionsäure, welche

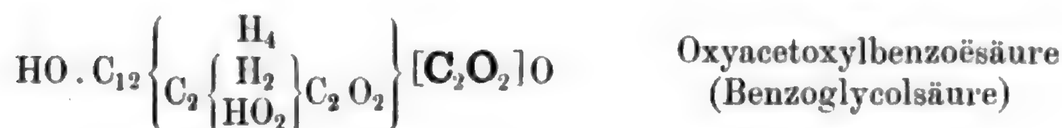
ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Buttersäureradicals $(C_6H_7)C_2O_2$ substituirt enthält, in welchem letzteren wiederum ein Atom Wasserstoff durch HO_2 ersetzt ist. Es ist also, wenn man ihr einen der Zusammensetzung entsprechenden Namen geben will, Oxybutyroxylpropionsäureäther:

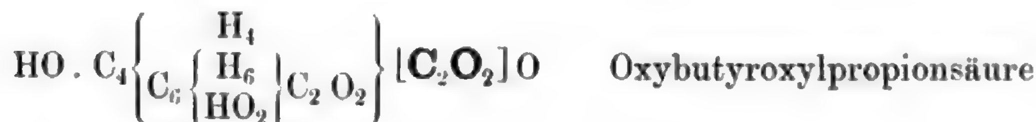


Durch diese Zusammensetzungsweise reiht sich die Oxybutyroxylpropionsäure, wie auch Wurtz bemerkt hat, nur in anderem Sinne, an die Benzomilchsäure, Benzoglycolsäure und die analog constituirte Hippursäure:

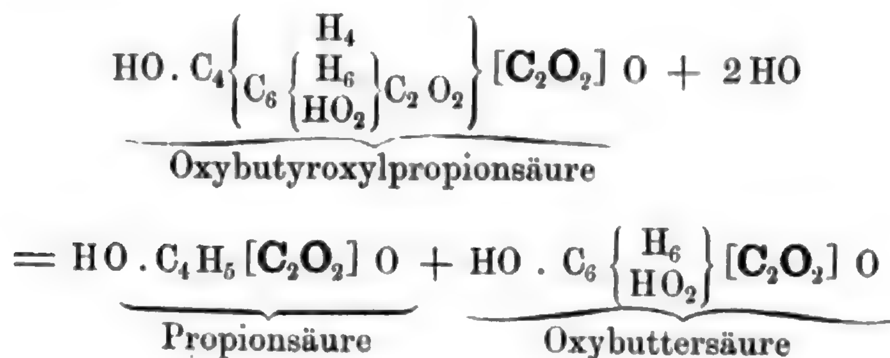








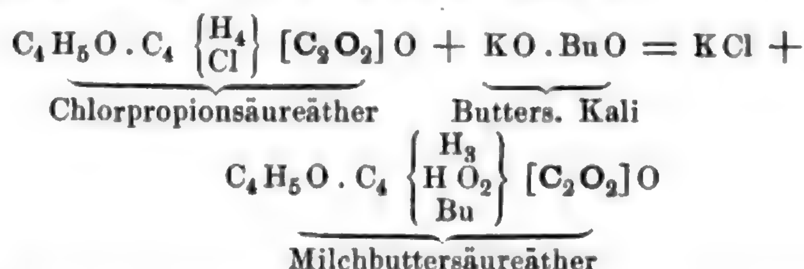
Wie erstere beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich in Benzoësäure und Milchsäure, resp. Amidoessigsäure (Glycocoll) und Oxyessigsäure spalten, so wird auch die Oxybutyrylpropionsäure, welche in jenem von Wurtz entdeckten Aether enthalten ist, in Propionsäure und Oxybuttersäure zerfallen:



Es ist abzuwarten, in wie weit die Versuche, mit denen Wurtz eben beschäftigt ist, diese Vermuthung bestätigen werden [1]).

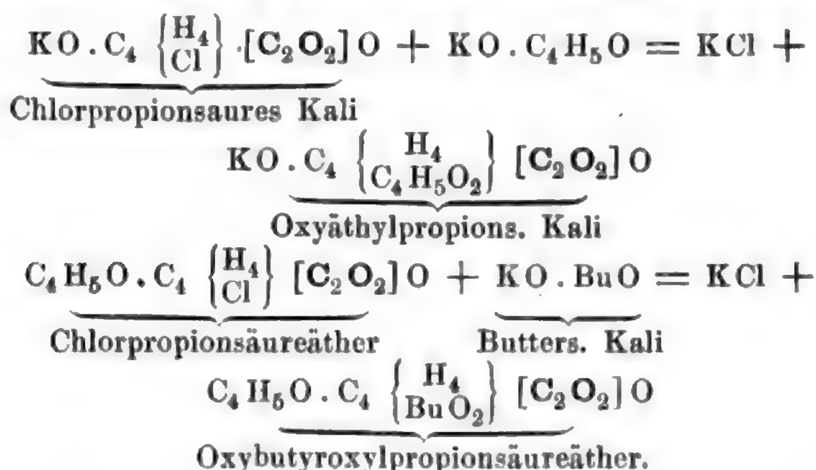
Ich glaube durch vorstehende Beleuchtung der von Wurtz für seine Ansicht über die Constitution und Basicität der Milchsäure beigebrachten Argumente dargethan zu haben, dass keine Thatsache vorliegt, welche dieselbe wirksam unterstützt oder überhaupt zu ihren Gunsten spricht. Die neu entdeckten Verbindungen, welche Wurtz für seine Meinung geltend macht, sind, wie ich ge-

[1]) Obige Supposition hat sich nach späteren Versuchen von Wurtz (Annales de chim. et de phys. [3.] Bd. LIX, p. 177) als irrig erwiesen. Wurtz hat nämlich gezeigt, dass jener Milchbuttersäureäther bei Behandlung mit Kalilauge Alkohol, milchsaures und buttersaures Kali liefert. Man könnte hiernach die Milchbuttersäure als Milchsäure betrachten, in deren Radikal 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Butyroxyl: $C_8H_7O_2$, ersetzt ist, und ihre Bildung aus Chlorpropionsäure durch folgende Gleichung ausdrücken, in welcher die Grösse $C_8H_7O_2$ durch Bu bezeichnet ist.



$$\underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsäureäther}} + \underbrace{KO.BuO}_{\text{Butters. Kali}} = KCl + \underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Bu\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Milchbuttersäureäther}}$$

Die Zusammensetzung und Bildungsweise der Milchbuttersäure lässt jedoch noch eine andere Auffassung ihrer chemischen Constitution zu, insbesondere wenn man ihre Entstehung mit der ganz analogen Bildung der Oxyäthylpropionsäure vergleicht, was folgende Gleichungen ausdrücken:



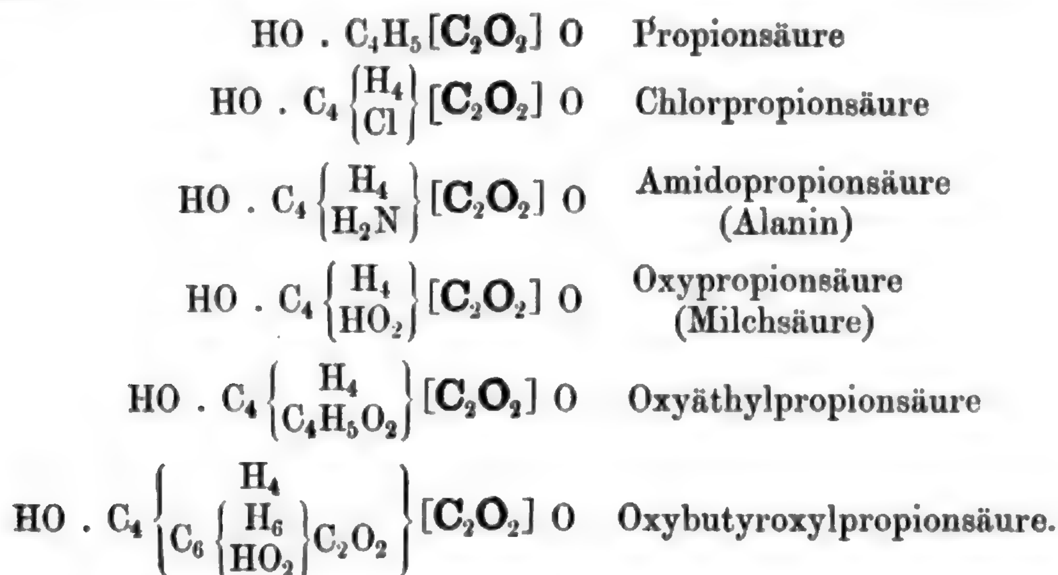
$$\underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsaures Kali}} + KO.C_4H_5O = KCl + \underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Oxyäthylpropions. Kali}}$$

$$\underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsäureäther}} + \underbrace{KO.BuO}_{\text{Butters. Kali}} = KCl + \underbrace{C_4H_5O.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\BuO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Oxybutyroxylpropionsäureäther.}}$$

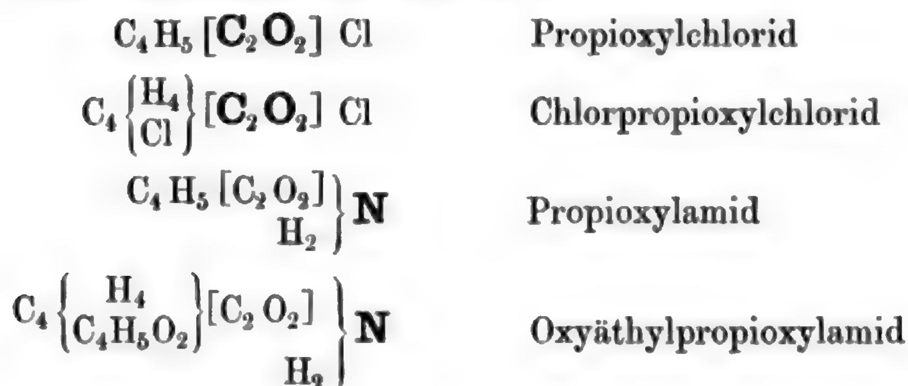
Die beobachtete Umwandlung letzterer Verbindung in Alkohol, Buttersäure und Milchsäure ist nach dieser Auffassung unschwer zu erklären, wenn man annimmt, dass das gewiss sehr unbeständige Oxybutyroxyl, identisch oder isomer mit dem Superoxyd des Buttersäureradikals, unter dem Einfluss der Kalilauge sich bei Aufnahme der Elemente von Wasser in Buttersäure und HO_2 spaltet, welches letztere, die Stelle von BuO_2 einnehmend, Oxypropionsäure (Milchsäure) erzeugt. *H. K.* (1865.)

zeigt habe, auch einer anderen Auffassung fähig, und die zu erwartenden weiteren Untersuchungen von Wurtz werden lehren, ob sie nicht vielmehr, wie ich vermuthe, gerade seine Ansicht widerlegen.

Ich lasse zum Schlusse hier eine Zusammenstellung der Verbindungen folgen, die wir als einfache Abkömmlinge der Propionsäure kennen:



Diesen schliessen sich noch an das:



Ich habe S. 99 die Meinung ausgesprochen, dass alle Aminsäuren unter dem Einfluss von kochender Natronlauge in Ammoniak und ein Natronsalz der primären Säuren zerfallen. Damit stimmt allerdings das Verhalten des Glycocolls, Alanins, der Amidobenzoësäure u. s. w. nicht überein, die von einigen Chemikern als Aminsäuren betrachtet werden. Ich bin der Meinung, dass die genannten Verbindungen, abgesehen davon, dass sie durch ihre Bildungsweise und ihr chemisches Verhalten überhaupt sich von den Aminsäuren wesentlich unterscheiden, eben deshalb auch nicht als Aminsäuren angesprochen werden dürfen, weil sie durch kochende wässerige Alkalien nicht verändert werden. Sie sind, was ich für voll-

ständig erwiesen erachte, nicht Aminsäuren, sondern Amidosäuren, Derivate einbasischer Säuren, welche im Radical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Amid ersetzt enthalten, und verdanken eben diesem Amid die deutlich basischen Eigenschaften, die sie fähig machen, sich mit starken Säuren zu Salzen zu vereinigen.

Wie beim Anilin bekanntlich der basische Charakter mit jedem Atom Chlor, welches in die Verbindung eintritt, mehr und mehr abnimmt, zuletzt ganz verschwindet, so sehen wir umgekehrt die Acidität einer Säure sich vermindern, und die Säure sogar basische Eigenschaften erlangen, wenn für Wasserstoff Amid in dieselbe eintritt. Auch indifferente Körper werden auf diese Weise zu wahren Basen. Wir sehen dies deutlich an den amidirten Derivaten des sogenannten Sulfobenzids, desjenigen Abkömmlings der zweibasischen Schwefelsäure, welcher die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch zwei Atome Phenyl substituirt enthält.

Die Schwefelsäure, welche ihre Dibasicität den beiden extraradicalen Sauerstoffatomen verdankt, wird zu einer schwächeren einbasischen Säure, wenn das eine Sauerstoffatom durch ein heterogenes Radical, z. B. Phenyl, substituirt ist:



$2\,HO\,.\,[S_2O_4]\,O_2$ Schwefelsäure

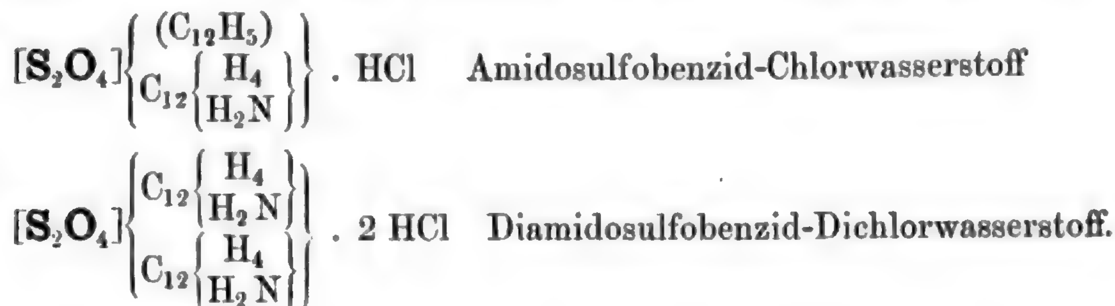
$HO\,.\,[S_2O_4]\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\O\end{matrix}\right.$ Phenylschwefelsäure

sie geht in einen indifferenten Körper über, wenn beide Sauerstoffatome durch Phenyl ersetzt werden:



$[S_2O_4]\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right.$ Sulfobenzid.

Die Verbindung erlangt Basicität und die Eigenschaften eines Monoamins, wenn das eine Atom Phenyl zu Amidophenyl wird; sie verhält sich wie ein Diamin, wenn zwei Atome Amidophenyl die Stelle der primären beiden extraradicalen Sauerstoffatome einnehmen:



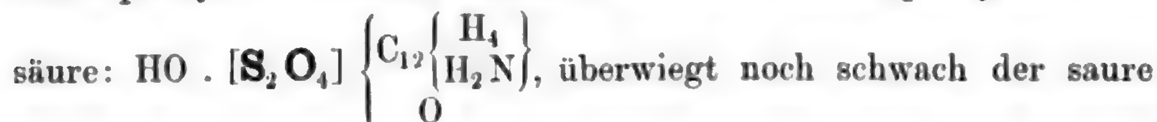
$[S_2O_4]\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_5)\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\,.\,HCl$ Amidosulfobenzid-Chlorwasserstoff

$[S_2O_4]\left\{\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\\C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}\,.\,2\,HCl$ Diamidosulfobenzid-Dichlorwasserstoff.

Sauerstoff und Amidophenyl, wie überhaupt derartige amidirte Radicale, erzeugen mit einem zweiatomigen Säureradical Verbindungen von ganz entgegengesetztem chemischem Charakter, ersterer

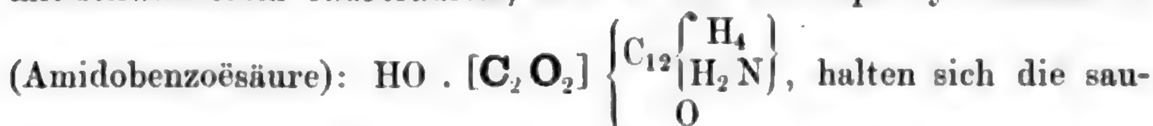
Säuren, letztere Basen, und zwar je nach der Zahl der Sauerstoff- resp. Amidophenylatome, jener ein- und zweibasische Säuren, diese ein- und zweisäurige Basen.

In dem Abkömmling der Schwefelsäure, welcher noch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome besitzt, das zweite aber durch Amidophenyl substituirt enthält, in der Amidophenylschwefel-



säure: $HO\ .\ [\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4] \left\{ \begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \\ O \end{matrix} \right.$, überwiegt noch schwach der saure

Charakter. Bei anderen analog zusammengesetzten Verbindungen mit schwächerem Säureradical, z. B. in der Amidophenylkohlensäure



(Amidobenzoësäure): $HO\ .\ [\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2] \left\{ \begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\} \\ O \end{matrix} \right.$, halten sich die sau-

ren und basischen Eigenschaften das Gleichgewicht. Letztere ist den starken Basen gegenüber eine Säure, den Säuren gegenüber eine Basis.

Jenes Amido- und Diamidosulfobenzid lassen sich allerdings auch noch anders formuliren und zwar als Monoamine und Diamine darstellen, allein ihre Bildungsweise und gerade ihre Aehnlichkeit mit den Amidosäuren scheinen mir dieser Auffassung entschieden zu widersprechen.

XII.

Vermischte Notizen.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 238; 1860.)

1. Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch glühendes metallisches Kupfer.

Vor einiger Zeit theilte Limpricht die Beobachtung mit, dass die Kohlensäure von glühendem metallischem Kupfer zu Kohlenoxyd reducirt werde. Bei der Wichtigkeit der Sache für die organische Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen wiederholte Lautemann jene Versuche und fand[1]), dass blanke Kupferdrehspähne diese Eigenschaft nicht besitzen, dass aber schwammiges, durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff dargestell-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 301.

tes Kupfer die Kohlensäure zerlegt. Derselbe glaubte hieraus den Schluss ziehen zu dürfen, dass es die poröse Beschaffenheit des eine grosse Oberfläche darbietenden schwammigen Kupfers sei, welche die Zersetzung der Kohlensäure begünstige. — Andererseits fand Perrot[1]), dass nur das unreine, etwas Eisen oder Zink enthaltende, nicht aber reines Kupfer fähig sei, die Kohlensäure bei Glühhitze zu Kohlenoxyd zu reduciren. — Lautemann hat sich hierdurch veranlasst gesehen, seine früheren Versuche wieder aufzunehmen, und Folgendes beobachtet.

Wird reines metallisches Kupfer (aus Kupfervitriollösung durch Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes mit kohlensaurem Natron gewonnen) in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand stark geglüht, so hat man reines körniges Kupferoxyd, welches beim Erhitzen im Wasserstoff ein fein zertheiltes, schwammiges Kupfer liefert. Dasselbe wurde vor dem Versuche ein paar Stunden lang im Wasserbade erwärmt, um allen adhärirenden Wasserstoff auszutreiben, und dann, wie bei den früheren Versuchen, in einem langsamen Strom von Kohlensäure geglüht. Es fand keine Zersetzung der Kohlensäure statt, woraus folgt, dass dieselbe, wo sie eintritt, nicht bloss durch die poröse Beschaffenheit, sondern durch die Unreinigkeiten des Kupfers veranlasst wird. Das zu den früheren Versuchen von Lautemann benutzte schwammige Kupfer, welches die Zerlegung der Kohlensäure bewirkte, war aus gewöhnlichem Kupferhammerschlag durch Oxydirung mit Salpetersäure und Reduction der geglühten Masse mit Wasserstoff bereitet.

2. Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure.

Wenn man annimmt, dass in der dreibasischen Phosphorsäure drei Atome, in der einbasischen ein Atom Sauerstoff mit den beiden Radicalen $[PO_2]$ und $[PO_4]$ verbunden sind, so liegt es nahe, zu vermuthen, dass in derselben Weise, wie jene ihre drei extraradicalen Sauerstoffatome gegen drei Atome Chlor vertauschen kann, auch die einbasische Phosphorsäure ein zugehörendes Oxychlorid von der Zusammensetzung: $[PO_4]Cl$ geben möchte. In dieser Absicht hat Lautemann frisch bereitete wasserfreie Phosphorsäure mit geschmolzenem, hernach rasch fein gepulvertem Chlornatrium in einer

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 304.

Retorte über Kohlenfeuer erhitzt. Die Zersetzung erfolgt jedoch nicht, wie vermuthet war, nach der Gleichung: NaCl + 2 $[\mathbf{PO_4}]O$ = $[\mathbf{PO_4}]Cl$ + NaO . $[\mathbf{PO_4}]O$, sondern es destillirt gewöhnliches Phosphoroxychlorid $[\mathbf{PO_2}]Cl_3$ mit 110° C. Siedetemperatur über. Die einbasische Phosphorsäure scheint demnach bei jener Reaction eine Umlagerung der elementaren Bestandtheile zu erleiden und sich im Augenblicke der Zersetzung in dreibasische Phosphorsäure zu verwandeln.

Lautemann hat bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass die wasserfreie Phosphorsäure ziemlich leicht flüchtig ist, und nicht, wie Davy angegeben hat, erst bei einer der Weissglühhitze nahe liegenden Temperatur, sondern schon beim Erhitzen durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe in einem Reagensröhrchen vollständig sublimirt, mit Ausnahme desjenigen kleinen Theils, welcher mit den Bestandtheilen des Glases in Verbindung geht.

3. Darstellung von Jodäthyl.

Folgende ist nach Lautemann's Versuchen die kürzeste und ergiebigste Methode zur Darstellung von Jodäthyl.

Man übergiesst in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Grm. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten oder 95grädigen Alkohols, taucht die Retorte in einen Eimer mit kaltem Wasser und trägt durch den Tubulus nach und nach kleine, zuvor in Alkohol abgewaschene Stückchen Phosphor ein. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung, weshalb sie besonders klein sein müssen. Hat man auf diese Weise nach und nach einige Gramme Phosphor eingetragen, so erfolgt auf weiteren Zusatz desselben verhältnissmässig nur noch geringe Wärmeentwickelung und man kann dann den Rest von im Ganzen etwa 50 Grm. Phosphor ziemlich rasch einbringen.

Man verbindet die Retorte sogleich mit einem kaltes Wasser enthaltenden Kühlapparat und destillirt über freiem Feuer so lange, bis das Destillat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Das gesammte Destillat wird nun zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser geschüttelt, das ausgeschiedene Jodäthyl mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Auf diese Weise wurden von 500 Grm. Jod bei verschiedenen Versuchen 562 bis 574 Grm. Jodäthyl

erhalten. Der Rechnung nach hätten 614 Grm. gewonnen werden müssen. Die Ausbeute beträgt demnach 91 bis 93 Proc.[1])

Die obigen Gewichtsmengen von Jod und Phosphor (500 Grm. Jod und 50 Grm. Phosphor) entsprechen ungefähr dem Verhältniss von 3 Atom Jod auf 1 Atom Phosphor. In dem braunen Rückstand, welcher nach beendeter Destillation in der Retorte bleibt, konnte durch rauchende Salpetersäure kein Jod mehr entdeckt werden.

4. Darstellung der Milchsäure.

Die von Bensch gegebene Vorschrift[2]) zur Darstellung von Milchsäure leidet an verschiedenen Uebelständen. Man soll nach derselben den durch Gährung des Zuckers erhaltenen rohen milchsauren Kalk durch wiederholtes Behandeln mit Wasser und starkes Pressen reinigen und dann je ein Pfund mit $3^1/_2$ Unze Schwefelsäure zersetzen. Hierbei wird man es selten so treffen, dass die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure das Kalksalz genau zersetzt. Entweder wird freie Schwefelsäure oder unzersetzter milchsaurer Kalk in der Lösung enthalten sein. Im ersten Falle bildet sich bei nachheriger Neutralisation mit Zinkoxyd schwefelsaures Zink, wovon durch wiederholte Krystallisationen das milchsaure Zink nur unvollständig befreit wird. Ausserdem sind auch diese öfteren Krystallisationen, besonders wenn man mit grossen Mengen arbeitet, ungemein lästig und zeitraubend. Ist aber das Zinksalz schwefelsäurehaltig, so geht natürlich auch Schwefelsäure mit in die Milchsäure über. — Im anderen Falle bleibt ihr leicht milchsaurer Kalk beigemengt.

Nach Lautemann's Versuchen erhält man reine Milchsäure viel leichter, wenn man mit Beibehaltung der von Bensch vorgeschriebenen Mengenverhältnisse von Zucker, Weinsäure, Milch und Käse, statt der Schlemmkreide eine äquivalente Menge Zinkoxyd (käufliches Zinkweiss) nimmt und der Mischung ungefähr $^1/_3$ Wasser mehr zufügt, als dort vorgeschrieben ist. Die Temperatur der gährenden Mischung muss möglichst constant 40 bis 45° C. betragen

---

[1]) Von den zahlreichen Darstellungsmethoden des Jodäthyls ist obige von Lautemann angegebene unstreitig die beste, weil sie in kürzester Zeit die reichste Ausbeute liefert. Sie wird, wie ich erfahre, jetzt auch in den Fabriken angewandt, welche das Jodäthyl zum Zweck der Bereitung des Hofmann'schen Anilinvioletts im Grossen darstellen. H. K.

[2]) Annalen der Chemie, Bd. LXI, S. 175.

und die Mischung selbst häufig umgerührt werden. Unter diesen Verhältnissen geht die Gährung eben so rasch vor sich, wie bei Anwendung von kohlensaurem Kalk; nach 8 bis 10 Tagen ist die Innenwand des Gefässes mit schönen weissen Krystallkrusten von milchsaurem Zink bekleidet und der süsse Geschmack ist vollständig verschwunden.

Man bringt dann den ganzen Inhalt des Gefässes in einen kupfernen Kessel, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Die filtrirte Flüssigkeit wird gleich weiter eingedampft, nochmals heiss filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren des in Menge ausgeschiedenen milchsauren Zinks erhält man das Salz blendend weiss und hinreichend rein zur Darstellung der chemisch-reinen Milchsäure.

Man löst es zu diesem Zwecke in siedendem Wasser auf, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und dampft die vom Schwefelzink abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade ein. Bei einer gewissen Concentration gesteht dieselbe vollständig zu einer breiigen Masse durch ausgeschiedenen Mannit, welcher dem Zinksalz immer beigemengt bleibt, und wie es scheint durch Umkrystallisiren trotz seiner grösseren Löslichkeit nicht davon getrennt werden kann. — Um den Mannit aus der Milchsäure zu entfernen, löst man jene Masse in der möglichst geringen Menge Wasser und schüttelt diese wässerige Lösung mit einer hinreichenden Menge Aether. Letzterer nimmt daraus dann nur die Milchsäure auf, die bei nachherigem Verdunsten des Aethers rein zurückbleibt. Wollte man das breiige Gemenge von Milchsäure und Mannit direct, ohne vorherigen Zusatz von Wasser, mit Aether ausziehen, so würde man eine unreine Milchsäure erhalten, da unter diesen Umständen Mannit mit aufgenommen wird.

5. Elektrolytische Beobachtungen.

Leitet man einen durch vier Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch eine gesättigte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natron mit Anwendung von Platinplatten als Elektroden, so entweicht am + Pol an der Stelle des Sauerstoffs ein Gemenge von Kohlensäure und eines brennbaren Gases, welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines Methyloxyd erwies.

Wird auf gleiche Weise eine concentrirte wässerige Lösung

von milchsaurem Kali der oxydirenden Wirkung des galvanischen Stroms unterworfen, so zerfällt die Milchsäure, wie durch andere Oxydationsmittel, in Kohlensäure und Aldehyd.

H. Kolbe.

Marburg, den 18. September 1859.

Berichtigung.

Kekulé hat im vergangenen Jahre (1864) jenen ersten Versuch wiederholt und gefunden, dass bei der Elektrolyse des bernsteinsauren Kalis nicht Methyloxyd, sondern Aethylengas erzeugt wird[1]). Derselbe fügt am letzteren Orte folgende Bemerkung hinzu: „Dieses ist im Widerspruch mit der Beobachtung von Kolbe, nach welcher bernsteinsaures Natron Methyläther liefert. Man begreift schwer, wie ein so geschickter Chemiker wie Kolbe Aethylen für Methyläther halten konnte, um so schwerer, als die Bildung von Aethylen nicht allein nach der Theorie von Kolbe, sondern nach allen (?) Theorien vorausgesehen werden konnte. Glücklicher Weise findet sich dieser Irrthum, wenigstens zum Theil durch die Notiz von Kolbe selbst erklärt, er sagt: „„es entweicht am + Pole an der Stelle des Sauerstoffs ein Gemenge von Kohlensäure und eines brennbaren Gases, welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines Methyloxyd erwies““.

„Man braucht nur die folgenden Formeln (folgen dieselben) anzusehen, um sich zu überzeugen, dass die eudiometrische Analyse diese Frage nicht zu unterscheiden vermag. Beide Gase erfordern dasselbe Volumen Sauerstoff und geben ein gleiches Volumen Kohlensäure. Man braucht sich nur zu erinnern, dass sich das Methyloxyd von Aethylen nur durch die Elemente von 1 Mol. Wasser unterscheidet, um zu demselben Schluss zu gelangen.“

„Es wird wohl erlaubt sein, noch einmal daran zu erinnern, dass die eudiometrische Analyse eine vortreffliche quantitative Methode ist, dass sie aber nicht dazu dienen kann, es sei denn in sehr seltenen Fällen, die Natur eines Gases zu bestimmen. Als quanti-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXXI, S. 84 und Zeitschrift für Chemie, Bd. VII, S. 293 ff.

tative Methode setzt sie voraus, dass man die Natur des Gases, dessen Menge man bestimmen will, bereits kennt."

Bezüglich der letzteren Insinuation glaube ich, dass Herr Kekulé wohl ein klein wenig bescheidener hätte auftreten dürfen. Diese Wahrheit ist den Chemikern vollkommen bekannt und habe ich schon vor 15 Jahren in meiner 1849 in den Annalen der Chemie Bd. 69, S. 279 veröffentlichten Abhandlung über die Elektrolyse der Essigsäure in einem ganz ähnlichen Falle dieselbe Bemerkung gemacht und darnach meine damaligen Versuche eingerichtet. Auch in dem vorliegenden Falle hat die eudiometrische Analyse allein nicht entscheiden sollen, denn es findet sich oben bemerkt, dass das aus dem bernsteinsauren Salz elektrolytisch entbundene Gas sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als Methyloxyd erwiesen habe.

Uebrigens hat Kekulé in der Hauptsache vollkommen recht. Mein Assistent Herr Ziegler hat unlängst auf meine Bitte die Elektrolyse der Bernsteinsäure nochmals wiederholt und nicht nur bestätigt gefunden, dass das am + Pol neben Kohlensäure auftretende Gas von Brom absorbirt wird und damit Aethylenbromid giebt, sondern auch nachgewiesen, dass das über glühendes Kupferoxyd geleitete, vollkommen von Kohlensäure befreite Gas Kohlensäure und Wasser genau in dem Verhältniss liefert, wie eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff geben muss.

Auf Kekulé's Bemerkung, es begreife sich schwer, wie ich Aethylen für Methyläther habe halten können, zumal ich nach meiner Theorie die Bildung von Aethylen hätte voraussehen müssen, bemerke ich Folgendes:

Ich habe jener Beobachtung zuerst in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 246 (in der im Jahre 1854 erschienenen zweiten Doppellieferung) Erwähnung gethan. Daraus folgt, dass dieselbe vor dem Jahre 1854 gemacht war. Es muss auffallen, dass ich weder damals noch auch viele Jahre nachher mehr darüber veröffentlicht habe, als gelegentlich die im Jahre 1860 in den Annalen der Chemie erschienene obige kurze Notiz. Noch mehr mag es befremden, dass eine Beobachtung, die wohl werth gewesen wäre, mit den analytischen Belegen publicirt zu werden, ohne diese von mir mitgetheilt ist.

Dies hat folgenden einfachen Zusammenhang. Ich veranlasste im Jahr 1852 einen meiner Schüler, die früher von mir mit der Valeriansäure und Essigsäure vorgenommenen elektrolytischen Versuche bei der Bernsteinsäure zu wiederholen, natürlich in der Vor-

aussicht, dass Aethylen daraus frei gemacht werden würde, nachdem ich zwei Jahre zuvor bereits die Vermuthung geäussert hatte[1]), die Bernsteinsäure möge Aethylen mit dem Doppelatom Oxalsäure in ähnlicher Weise verbunden enthalten, wie ich damals die Essigsäure als eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure betrachtete. Derselbe hat das elektrolytisch entbundene Gas eudiometrisch analysirt und zugleich auch über glühendes Kupferoxyd geleitet, um die relative Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff darin zu ermitteln. Diese beiden jedenfalls fehlerhaften Versuche liessen uns irrthümlicher Weise schliessen, dass das untersuchte Gas Methyloxydgas sei.

Ein unglücklicher Zufall hat es gewollt, dass die analytischen Belege dazu mir abhanden kamen und nicht wieder zu beschaffen waren; und dies eben war der Grund, weshalb ich jahrelang anstand, darüber eine Publication in den Annalen zu machen, bis ich mich 8 Jahre später entschloss, jene Beobachtung in Form einer kleinen Notiz anderen Notizen anzuhängen. Ich habe leider versäumt, an diesem Orte ausdrücklich zu bemerken, dass ausser der eudiometrischen Bestimmung noch jener andere Controlversuch angestellt war, und zudem darin gefehlt, die betreffenden Versuche nicht selbst wiederholt zu haben.

Die irrthümliche Wahrnehmung, dass die Bernsteinsäure bei der Elektrolyse nicht Aethylen, sondern Methyloxyd gebe, ist mir bei Begründung meiner Hypothese über die chemische Constitution der Bernsteinsäure störend und auch nachher immer peinlich gewesen. Herr Kekulé hat durch Nachweisung des Irrthums und durch Aufklärung der Sache mich von diesem peinlichen Gefühl befreit und bin ich ihm meinerseits deshalb doppelt dankbar dafür.

H. K. (1865).

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXVI, S. 57.

XIII.

Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper;

von H. Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 113, S. 293; 1860.)

Die organischen Verbindungen sind schon mehrfach mit den unorganischen verglichen worden. Man hat seiner Zeit das Aethylen dem Ammoniak an die Seite gestellt, die Zusammensetzung der Essigsäure mit der der Schwefelsäure verglichen und den Alkohol den unorganischen Oxydhydraten angereiht. In neuerer Zeit hat Gerhardt versucht, sogar alle Kohlenstoffverbindungen auf die Zusammensetzung von vier Typen „Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak" zurückzuführen.

Ueber diesen letzten Versuch einer allgemeinen Classification der organischen Verbindungen habe ich mich schon damals, als Gerhardt zuerst damit hervortrat, ausgesprochen [1]). Ich unterlasse es hier, zu wiederholen, was ich a. a. O. darüber geäussert, und bemerke nur, dass ich mein Urtheil über jene Behandlungsweise der Chemie in keinem Punkte geändert habe. Wie wahr es ist, was ich früher bemerkt, dass die Natur sich nicht darauf beschränke, nur Variationen auf vier Thema (jene Typen) zu machen, geht zur Genüge schon aus den unnatürlichen Anstrengungen hervor, zu denen die Nachahmer Gerhardt's sich gedrängt sehen, um das System aufrecht zu erhalten. Man hat erkannt, dass jene vier Typen nicht ausreichen,

---

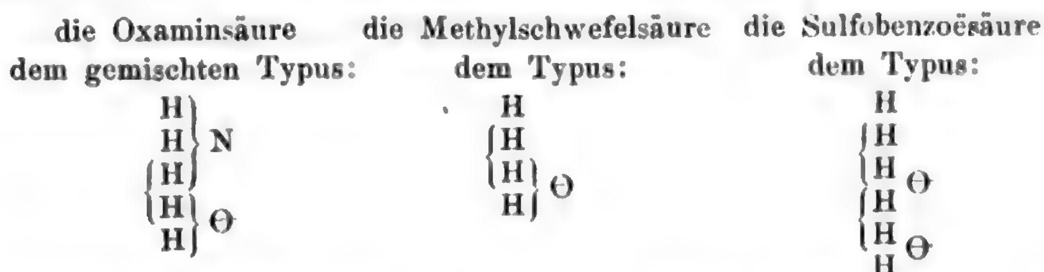
[1]) Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 50 ff.

um die grosse Anzahl organischer Verbindungen von den heterogensten Eigenschaften und der verschiedenartigsten Zusammensetzung von ihnen allein zu deriviren, und hat desshalb abgeleitete und sogar gemischte Typen[1]) erfunden, durch deren Handhabung die Chemie bei Einzelnen zu einem leeren Formenspiel geworden ist.

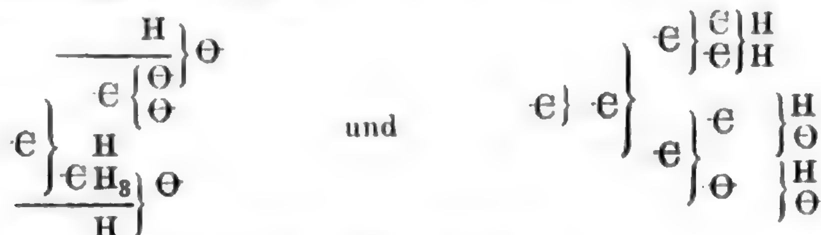
Die organischen Verbindungen sind durch jene Ableitung von vier Typen zu den unorganischen Verbindungen künstlich in bloss äusserliche Beziehungen gebracht. Es besteht aber zwischen beiden ein viel näherer natürlicher Zusammenhang, den man, wie mir scheint, bislang nicht gehörig beachtet hat. Dieser Zusammenhang liegt nicht etwa bloss darin, dass die organischen Stoffe aus den nämlichen Elementen zusammengesetzt sind, wie die unorganischen, noch auch darin, dass beide denselben chemischen Verbindungsgesetzen folgen, sondern er beruht auf verwandtschaftlichen Verhältnissen. Die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden.

Ueber die chemischen Vorgänge in den Pflanzen hat die Pflanzenphysiologie fast noch gar keine Aufschlüsse geliefert. Wir wissen zwar, dass diese mikrochemischen Laboratorien zur Hervorbringung der so zahlreichen und mannigfaltigen organischen Verbindungen nur wenige und sehr einfache Materialien benutzen, und wenn wir von den Metalloxyden absehen, nur Kohlensäure, Wasser,

[1]) Hier ein paar Beispiele davon. Es gehören, wie in den Annalen der Chemie, Bd. CIV, S. 137, 139 und 141 zu lesen ist, an:



Das Unglaublichste ist Bd. C, S. 226 und 228 geleistet, wo für die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und für das Radical der Phtalsäure folgende Formeln gegeben worden:



Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure verwenden; wir wissen ferner, dass die Kohlensäure von den grünen Blättern im Sonnenlichte unter Ausgabe von Sauerstoff zersetzt und dass dabei ihr Kohlenstoff von der Pflanze assimilirt wird, aber wir befinden uns in völliger Unkenntniss darüber, welche Verbindungen hierbei unmittelbar aus der Kohlensäure hervorgehen. Immerhin dürfen wir indessen als gewiss annehmen, dass die allgemeinen chemischen Pflanzenstoffe: Stärke, Zucker, Gummi, die Pflanzensäuren u. s. w., welche eben in den Pflanzentheilen angetroffen werden, wo die Zerlegung der Kohlensäure geschieht, von dieser Kohlensäure wenigstens indirect abstammen. Hierfür spricht auch chemischer Seits die Wahrnehmung, dass die Zusammensetzung der genannten Stoffe zu der der Kohlensäure in einfacher Relation steht, so dass man sich dieselben geradezu durch Eintritt von Wasserstoff an die Stelle eben so vieler aus einem Complex von mehreren Kohlensäureatomen eliminirter Sauerstoffatome entstanden denken kann.

Diese höchst interessanten Beziehungen hat zuerst (vor 13 Jahren) Liebig in seiner berühmten Abhandlung [1]) über den chemischen Process der Respiration dargelegt. Ich führe daraus einige Stellen an, um ins Gedächtniss zurückzurufen, wie richtig Liebig schon damals die Beziehungen des Zuckers, des Alkohols, der Ameisensäure u. s. w. zur Kohlensäure beurtheilte.

„Denken wir uns,“ sagt Liebig S. 337, „dass aller Sauerstoff inner- und ausserhalb des Radicals der Kohlensäure ersetzt sei durch Wasserstoff, so haben wir eine der Kohlensäure analoge Kohlenwasserstoffverbindung, so wie sie wirklich in dem Sumpfgase existirt“. — Und weiter unten: „in dieser Weise kann z. B. die Ameisensäure .... betrachtet werden als Kohlensäure, in deren Radical die Hälfte Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden ist. Nicht minder einfach stellt sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, der Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure und Essigsäure, dar.“ — „Unter den neutralen Stoffen des Pflanzenreichs steht der trockne Traubenzucker in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten, wiewohl die Art und Weise der Anordnung seiner Elemente nach seinem chemischen Verhalten verschieden sein muss.“

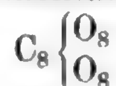
„In dem eigenthümlichen Process, den man mit Gährung bezeichnet, trennt sich von den Elementen des Traubenzuckers eine

---

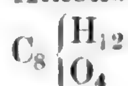
[1]) Annalen der Chemie, Bd. LVIII, S. 335 ff.

gewisse Menge Kohlensäure; es ist klar, dass das andere Product der Gährung, der Alkohol, wieder einen Repräsentanten der Kohlensäure darstellen muss. In der That enthält der Alkohol die nämliche Anzahl von Elementen, wie die Kohlensäure."

Kohlensäure



Alkohol



„Der Zucker ist in der Pflanze entstanden aus Kohlensäure, durch Austreten von Sauerstoff und durch Eintreten von Wasserstoff an die Stelle dieses Sauerstoffs."

Keiner der obigen Thesen hat sich bis jetzt die chemische Pflanzenphysiologie bemächtigt, hauptsächlich wohl deshalb nicht, weil ihr von der Chemie noch nicht gehörig vorgearbeitet war. Denn um zu verstehen, wie die Kohlensäure allmälig zu Zucker oder Stärke wird, muss man nothwendig erst wissen, welche die näheren Bestandtheile dieser Stoffe sind und welche Functionen dieselben haben. Diese Kenntniss ist uns noch nicht erschlossen, allein die Entdeckungen der letzten Jahre haben uns dem Ziele um ein Beträchtliches näher gebracht, dadurch besonders, dass es gelungen ist, Sauerstoff in der Kohlensäure durch Wasserstoff oder dem Wasserstoff ähnliche organische Radicale direct zu ersetzen und so aus der Kohlensäure zwar nicht gleich Zucker, aber doch solche organische Verbindungen darzustellen, welche einfache Derivate des Zuckers sind. Es ist besonders Wanklyn's Entdeckung der Umwandlung der Kohlensäure [1]) in Propionsäure und Essigsäure, wodurch die Ansicht, dass die fetten und verwandten Säuren, die Aldehyde, Acetone, Alkohole u. s. w., Derivate der Kohlensäure sind, eine Hauptstütze gewinnt.

Im Anschluss an jene Liebig'schen Ideen habe ich im Jahre 1855 auf Grund theoretischer Untersuchungen zuerst [2]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Essigsäure Methylkohlensäure, d. i. Kohlensäure sei, welche für ein Atom Sauerstoff ein Atom Methyl enthalte, und dass in ähnlicher Weise auch die Acetone von der Kohlensäure abzuleiten seien. Fast gleichzeitig hat Piria [3]) ähnliche Ideen über die Constitution der Benzoësäure, des Benzoësäure-Acetons und -Aldehyds veröffentlicht. In einer späteren Abhandlung [4])

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVII, S. 125 ff. — [2]) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Art. Radicale, Bd. VI, S. 807. — [3]) Annalen der Chemie, Bd. C, S. 104. — [4]) Daselbst, Bd. CI, S. 257.

habe ich jene Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure weiter ausgeführt. Von der festen Ueberzeugung durchdrungen, dass jene Verbindungen zu der Kohlensäure in den nämlichen Beziehungen stehen, wie die Kakodylsäure zur Arsensäure und das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, zweifelte ich schon damals nicht, dass es gelingen müsse, die Kohlensäure unter günstigen Verhältnissen durch Substitution direct in die fetten Säuren umzuwandeln, und war bereits seit längerer Zeit, wie ich auch in jener Abhandlung bemerkte, in Gemeinschaft mit Frankland mit Versuchen beschäftigt, diese Umwandlung zu effectuiren. Wir benutzten dazu das Zinkäthyl, von dem wir am ehesten erwarten zu dürfen glaubten, dass es durch Austausch seines Aethyls gegen ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure mit dieser propionsaures Zink, und dass es mit Chlorkohlenoxyd Aceton erzeugen würde. Noch ehe wir indess jene Versuchsreihe [1]) beendet hatten, veröffentlichte Wanklyn seine bei Gelegenheit der Entdeckung des Aethylnatriums gemachte Beobachtung über die künstliche Verwandlung der Kohlensäure in Propionsäure (s. oben S. 33 und 34).

---

[1]) Erhitzt man in einem Frankland'schen Digestor ein Gemenge von fein granulirtem Zink und trocknem pulverigem kohlensaurem Kali mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether 18 Stunden lang auf 140 bis 170° C., so bildet sich, wie gewöhnlich, eine reichliche Menge Aethylzink. Der nach dem Abdestilliren desselben bleibende Rückstand, mit Wasser übergossen (welches daraus eine reichliche Menge Aethylwasserstoff entbindet) und dann mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt, liefert bei nachheriger Destillation ein saures Destillat, welches neben Jodwasserstoff Propionsäure enthält. Eine kleine Menge davon, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, gab beim Erhitzen des zur Trockne gebrachten und mit etwas arseniger Säure gemengten Salzes einen intensiven Knoblauchgeruch. — Der grösste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt und darauf das abfiltrirte lösliche Silbersalz im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Von diesem trocknen Salz hinterliessen 0,307 Grm. nach dem Glühen in einem Porcellantiegel 0,183 Grm. metallisches Silber, einem Gehalt an 59,6 Proc. Silber entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,7 Proc. Silber.

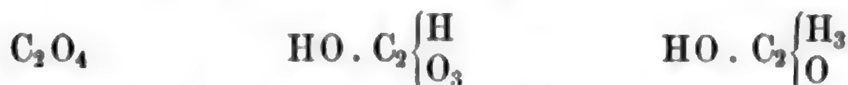
Beim Erhitzen oder beim Uebergiessen mit starker Säure verbreitet das Salz einen starken Geruch nach Propionsäure. Auch krystallisirt dasselbe beim Verdunsten eines Tropfens der gesättigten wässerigen Lösung unter dem Mikroskop ganz in der Form des propionsauren Silberoxyds.

Feste, mit kohlensaurem Kali gemengte Kohlensäure wird durch Zinkäthyl nicht verändert. — Auch erhält man durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniumoxyd mit Aethylzink keine Spur von Propionsäure oder Propionamid.

Diese Thatsache liefert den Fundamentalbeweis für die Richtigkeit meiner jetzigen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, Propionsäure und der verwandten Säuren, und verleiht, wie mir scheint, auch den Vorstellungen über die Constitution der Aldehyde, Acetone, Alkohole und verwandter Verbindungen eine feste Stütze, welche ich im Bewusstsein ihrer Richtigkeit in meinem Lehrbuch der organischen Chemie anticipirte, ehe noch jener Beweis beigebracht war. — Ich will dieselben hier ausführlicher darlegen.

Von der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd derivirende organische Verbindungen.

Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxydhydrat:



$$C_2O_4 \qquad HO\,.\,C_2\begin{cases}H\\O_3\end{cases} \qquad HO\,.\,C_2\begin{cases}H_3\\O\end{cases}$$

Wie schon Bd. CI. S. 263 der Annalen der Chemie bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenden positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w., zur Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{HO\,.\,HC_2O_3}_{\text{Ameisensäure}} \qquad \underbrace{HO\,.\,H_3C_2O}_{\text{Methyloxydhydrat}}$$

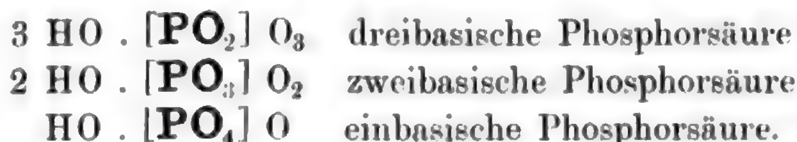
Hierbei verdient zunächst der Umstand Beachtung, dass die zweibasische Kohlensäure nach Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Wasserstoff zu einer einbasischen Säure wird, und dass wiederum auch das Methyloxyd dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie die Ameisensäure. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung hängt aufs Genaueste zusammen mit der Frage, warum überhaupt die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist.

Es ist evident, dass die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, dass demnach die Sauerstoffsäuren von den einsäurigen Basen stets eben so viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome ausserhalb

des Radicals enthalten. Ein Gleiches gilt von den Basen, und es sind daher diejenigen Sauerstoffsalze neutrale Verbindungen, deren Basis und Säure ausserhalb ihrer Radicale gleich viele Sauerstoffatome haben.

Die Salpetersäure ist einbasisch, weil sie das Monooxyd des sauerstoffhaltigen Radicals: NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radical: S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen bloss zwei dem Radical angehören.

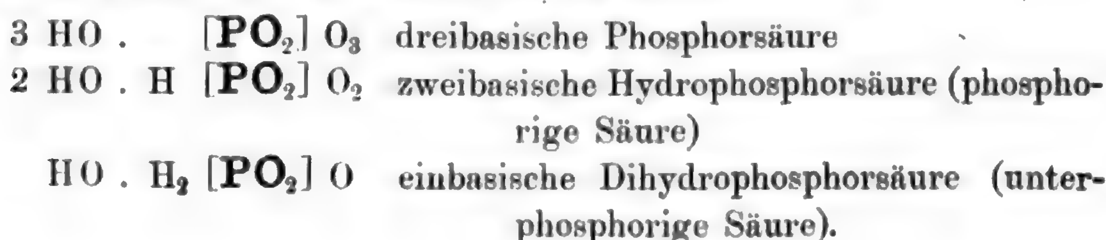
Die dreibasische Phosphorsäure wird zur zwei- und einbasischen dadurch, dass von den drei gleichwerthigen Sauerstoffatomen, die bei jener ausser dem Radical: PO_2 stehen, eins resp. zwei in das Radical eintreten, damit neue sauerstoffreichere Radicale bildend:



$3\,HO\,.\,[PO_2]\,O_3$ dreibasische Phosphorsäure
$2\,HO\,.\,[PO_3]\,O_2$ zweibasische Phosphorsäure
$HO\,.\,[PO_4]\,O$ einbasische Phosphorsäure.

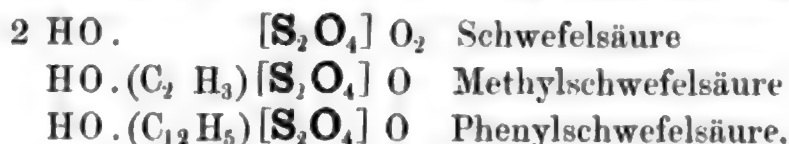
So enthält auch die Kohlensäure, die eben darum zweibasisch ist, zwei gleichwerthige Sauerstoffatome mit dem sauerstoffhaltigen Radical: $[C_2O_2]$, dem Carbonyl, verbunden. Es ist denkbar und ich halte es sogar für wahrscheinlich, dass, gerade wie bei den Phosphorsäuren, neben der zweibasischen Kohlensäure noch eine andere isomere, aber einbasische Säure existirt von der Zusammensetzung: $HO\,.\,[C_2O_3]\,O$, vielleicht auch eine dreibasische Kohlensäure: $3\,HO\,.\,[C_2O]\,O_3$, von welcher letzteren wir in dem Lipyloxydhydrat und mehreren anderen Verbindungen Derivate kennen.

Die Umwandlung einer mehrbasischen Säure in eine von geringerer Sättigungscapacität kann noch auf andere Weise geschehen. Wir sehen eine Verminderung der Sättigungscapacität stets dann erfolgen, wenn eins oder mehrere von den ausser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch heterogene Elemente ersetzt werden. Das beste Beispiel liefert hierzu wiederum die Phosphorsäure. Durch Austausch eines oder zweier Sauerstoffatome gegen eben so viele Atome Wasserstoff wird die dreibasische Phosphorsäure zur zweibasischen sogenannten phosphorigen Säure, resp. zur einbasischen sogenannten unterphosphorigen Säure:



$3\,HO\,.\,[PO_2]\,O_3$ dreibasische Phosphorsäure
$2\,HO\,.\,H\,[PO_2]\,O_2$ zweibasische Hydrophosphorsäure (phosphorige Säure)
$HO\,.\,H_2\,[PO_2]\,O$ einbasische Dihydrophosphorsäure (unterphosphorige Säure).

In der nämlichen Weise wird aus der zweibasischen Schwefelsäure die einbasische Methylschwefelsäure, Phenylschwefelsäure u. s. w.:

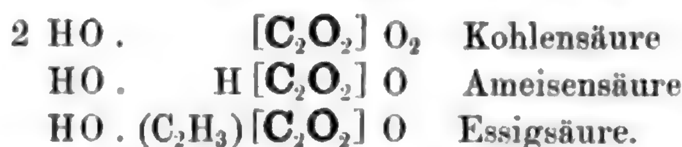


$2\,HO.\ [\mathbf{S_2O_4}]\,O_2$ Schwefelsäure

$HO.(C_2\,H_3)[\mathbf{S_2O_4}]\,O$ Methylschwefelsäure

$HO.(C_{12}H_5)[\mathbf{S_2O_4}]\,O$ Phenylschwefelsäure,

und so sehen wir die zweibasische Kohlensäure durch gleiche Ursache in die einbasische Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. übergehen:

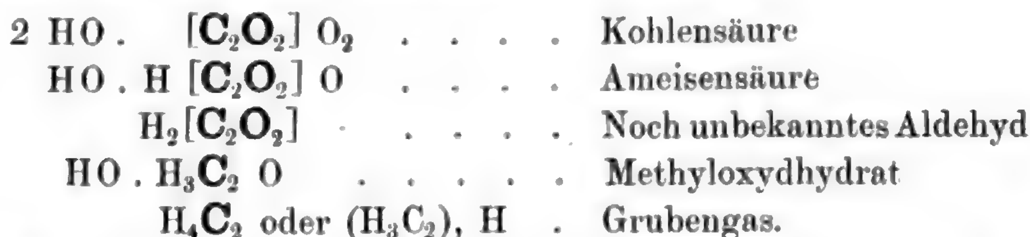


$2\,HO.\ [\mathbf{C_2O_2}]\,O_2$ Kohlensäure

$HO.\ H[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ Ameisensäure

$HO.\ (C_2H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ Essigsäure.

Wenn diese Substitution sich auch auf das zweite Sauerstoffatom erstreckt, so erlöscht die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigen sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es tritt aber in ihnen nun ein schwach basischer Charakter zu Tage, erkennbar an der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu neutralen Verbindungen zu vereinigen. Unzweifelhaft influiren hierauf die beiden dem Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aussen treten. — Wird durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt sind, so tritt das übrigbleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus und man hat nun das Monooxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls: H_3C_2, welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhält. Wird schliesslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultirt das Grubengas, welches man demgemäss auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten kann. Die verschiedenen Phasen jener Substitution erhalten durch folgende Formeln den geeigneten Ausdruck:



$2\,HO.\ [\mathbf{C_2O_2}]\,O_2$ . . . . Kohlensäure

$HO.H\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ . . . . Ameisensäure

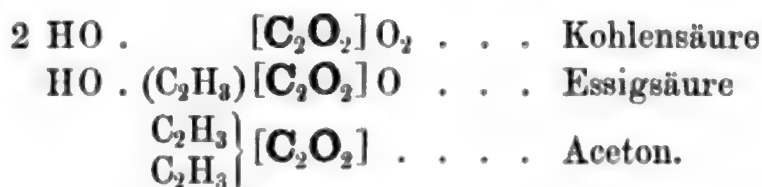
$H_2[\mathbf{C_2O_2}]$ . . . . Noch unbekanntes Aldehyd

$HO.H_3\mathbf{C_2}\,O$ . . . . . Methyloxydhydrat

$H_4\mathbf{C_2}$ oder (H_3C_2), H . Grubengas.

Wir gelangen, von der Kohlensäure aufsteigend, weiter zu den Säuren, Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen höherer Ordnung dadurch, dass wir zunächst Methyl statt des Wasserstoffs in ihre Zusammensetzung einführen. Beschränkt sich diese

Substitution bloss auf ein Atom Sauerstoff, so resultirt die Essigsäure; erstreckt sie sich auch auf das zweite Atom, so entsteht Aceton:



$2\,HO\,.\qquad [C_2O_2]\,O_2$ . . . Kohlensäure

$HO\,.\,(C_2H_3)[C_2O_2]\,O$ . . . Essigsäure

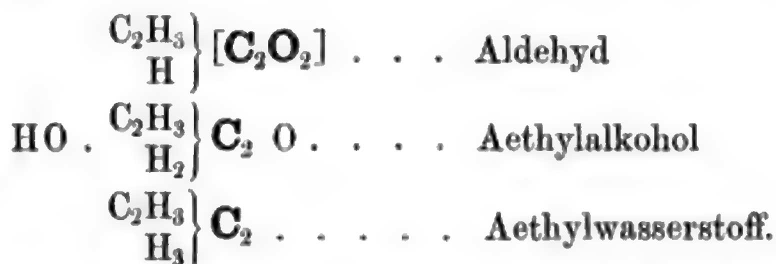
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ . . . . Aceton.

Substituiren wir in der Kohlensäure, nachdem das erste Sauerstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das zweite durch ein Haloïd, z. B. durch Chlor, so entsteht die Verbindung:



$(C_2H_3)[C_2O_2]\,Cl$ Acetoxylchlorid;

denken wir uns das zweite, dritte und vierte Sauerstoffatom durch eben so viele Wasserstoffatome ersetzt, so haben wir die Verbindungen:



$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$ . . . Aldehyd

$HO\,.\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\,O$ . . . . Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_2$ . . . . . Aethylwasserstoff.

Schiebt man wiederum auf die nämliche Weise Aethyl in die Zusammensetzung der Kohlensäure ein, und fährt so fort, durch die Alkoholradicale und Wasserstoff die einzelnen Sauerstoffatome der Kohlensäure zu substituiren, so entwickelt sich aus dieser letzteren auf einfache Weise die ganze Reihe der fetten Säuren nebst zugehörenden Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, und es befestigt sich die Hoffnung, dass es gelingen werde, von jenen Verbindungen noch weiter hinaufzusteigen zur künstlichen Darstellung von Stärke, Gummi, Zucker und anderen Pflanzenstoffen. Zunächst bleibt die wichtige Aufgabe zu lösen, die fetten Säuren unmittelbar in ihre Alkohole überzuführen, wozu es bislang noch an hinreichend kräftigen oder überhaupt geeigneten Reductionsmitteln gebricht.

Die eben besprochenen Verbindungen lassen sich nach ihrer Zusammensetzung und ihren Beziehungen zur Kohlensäure charakterisiren wie folgt:

Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen Säuren sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome.

Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten.

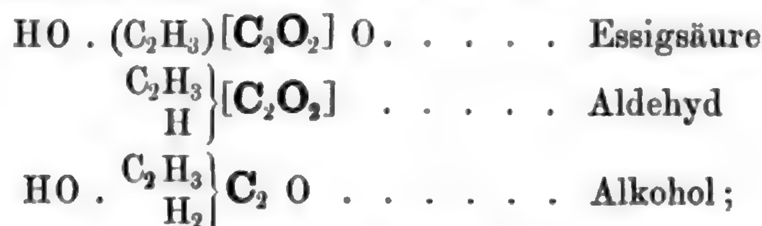
Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten.

Alkohole sind die mit ein Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical, die beiden anderen durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol finden sich drei Atome Wasserstoff als Substitute jener drei Sauerstoffatome.

Die zugehörenden *Kohlenwasserstoffe* enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Grubengas durch vier Atome Wasserstoff, bei den übrigen durch je ein Atom eines Alkoholradicales und je drei Atome Wasserstoff.

Obige Ideen über die Zusammensetzung der genannten Körperclassen habe ich schon vor zwei Jahren in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, S. 567 ausführlich dargelegt. Neuerdings sind sie auch von *Städeler*, wie ich aus seiner soeben erschienenen Arbeit [1]) über das Aceton ersehe, mit etwas modificirter Schreibweise der Formeln adoptirt.

Fasst man die Formeln in's Auge, durch welche ich vorhin die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörenden Aldehyds und Alkohols ausgedrückt habe, nämlich:



$$HO\,.\,(C_2H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\,O \quad . \; . \; . \; . \; . \quad \text{Essigsäure}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}] \quad . \; . \; . \; . \; . \quad \text{Aldehyd}$$

$$HO\,.\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\mathbf{C_2}\,O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{Alkohol;}$$

so versteht man auf den ersten Blick, wie es kommt, dass von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Atome Wasserstoff, und dass beim Aldehyd nur ein Atom Wasserstoff substituirt werden. Es sind eben die selbstständig in dem Alkohol und Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche den oxydirenden Einflüssen unterliegen, und die sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.

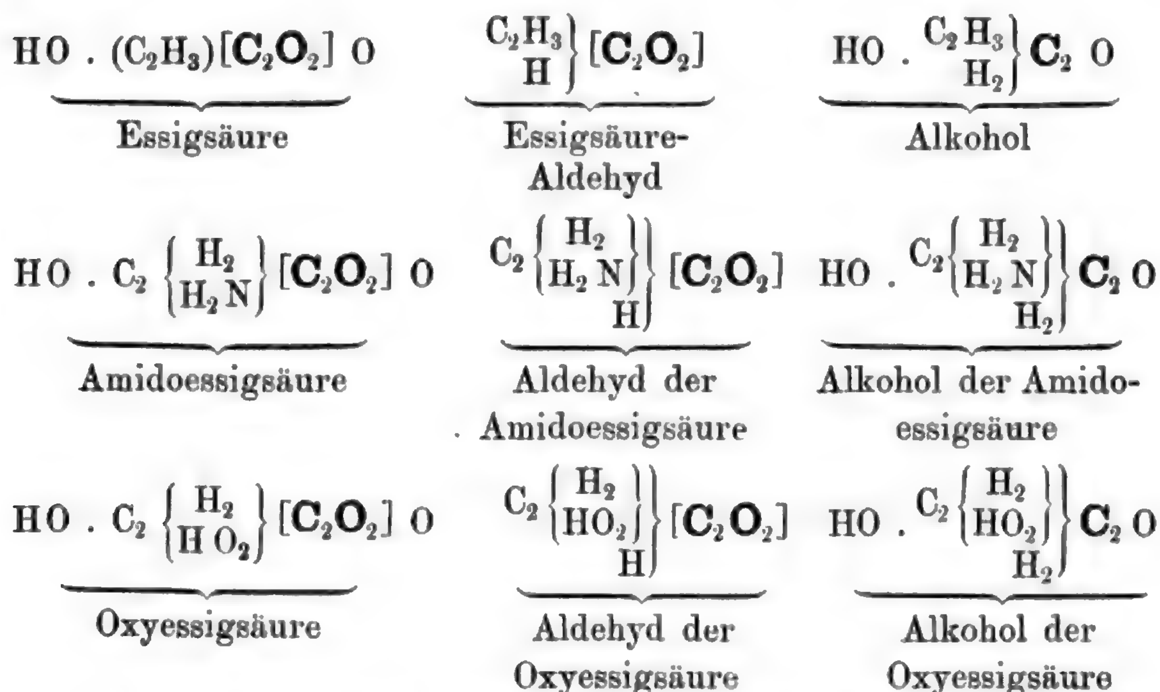
Obige Vorstellungen von der chemischen Constitution der Alko-

---

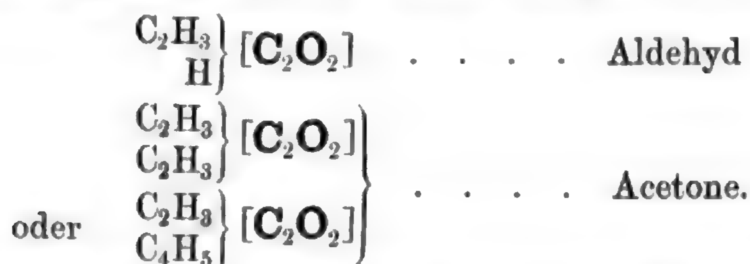
[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXI, S. 289 ff.

hole eröffnen uns die Aussicht auf die Entdeckung neuer, noch unbekannter Alkohole, sowie auch einer neuen Körperclasse, die, den Alkoholen bezüglich ihrer Zusammensetzung nahe verwandt, mit diesen voraussichtlich auch manche Eigenschaften theilen werden, in manchen wesentlichen Punkten aber verschieden sich verhalten müssen.

Sobald wir die Mittel besitzen, alle Alkoholsäuren durch directe Einführung von ein resp. zwei Atomen Wasserstoff an die Stelle von eben so viel Sauerstoffatomen in die zugehörenden Aldehyde und Alkohole zu verwandeln, wird es voraussichtlich gelingen, auch von denjenigen Säuren die Aldehyde und Alkohole zu gewinnen, welche, wie die Amidoessigsäure, Oxyessigsäure u. a. m., einfache Abkömmlinge der primären Säuren sind. Nachstehende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird diese Beziehungen am besten veranschaulichen (vergl. Annalen der Chemie, Bd. CIX, S. 267 und oben S. 45).

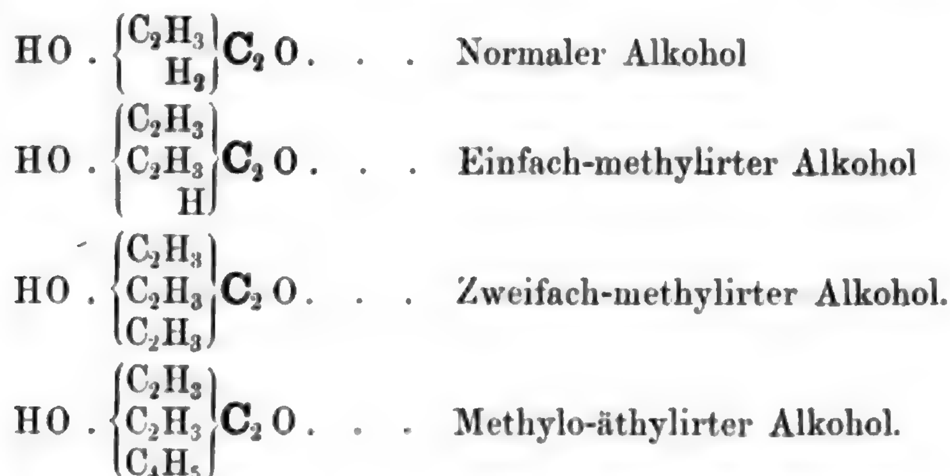


Wenn in einem Aldehyd das selbstständige Wasserstoffatom durch zusammengesetzte Radicale ersetzt wird, so entstehen Acetone:



Denken wir uns, dass in gleicher Weise in den Alkoholen eins resp. zwei der beiden selbstständigen Wasserstoffatome durch eben so viele Atome Methyl, Aethyl u. s. w. substituirt werden, so resul-

tiren neue alkoholartige Verbindungen von folgender Zusammensetzung:



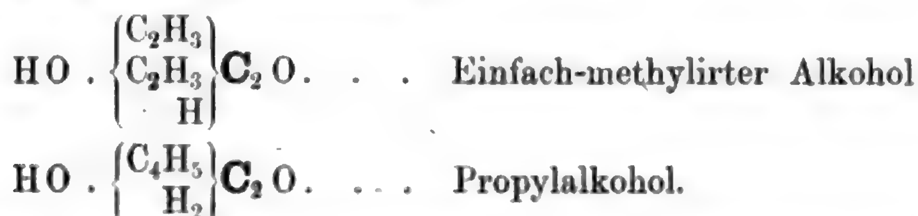
$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Normaler Alkohol}$$

$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Einfach-methylirter Alkohol}$$

$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Zweifach-methylirter Alkohol.}$$

$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Methylo-äthylirter Alkohol.}$$

Der einfach-methylirte Alkohol würde nur isomer, nicht identisch sein mit dem Propylalkohol:



$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Einfach-methylirter Alkohol}$$

$$HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2\,O \quad \ldots \quad \text{Propylalkohol.}$$

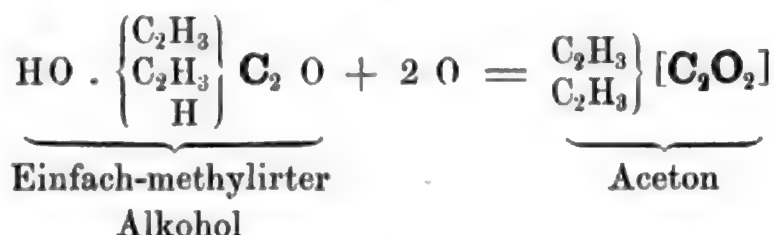
Eben so enthält der zweifach-methylirte Alkohol dieselbe Anzahl von Elementen, wie der Butylalkohol: $HO \,.\, \left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2\,O$ u. s. f.

Wenn auch bislang noch keine dieser alkoholartigen Verbindungen dargestellt ist, so halte ich mich doch von ihrer Existenz fest überzeugt und glaube, dass, sobald man nur anfängt, diesen Gegenstand experimentell zu bearbeiten, die Entdeckung derselben nicht lange ausbleiben wird [1]). Es lässt sich sogar ihr chemisches Verhalten schon in mehreren Punkten vorausbestimmen.

---

[1]) Obige Voraussagung ist bald nachher eingetroffen. Es lag nahe, zu vermuthen, dass das Aceton der Essigsäure unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff jenen einfach methylirten Alkohol geben werde, welche Vermuthung ich schon früher (1858) in meinem Lehrbuche Bd. I, S. 761 ausgesprochen habe. Friedel (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Bd. V, S. 460, vergl. auch dieselbe, Bd. VII, S. 38) hat später diesen Versuch angestellt, und so den einfach methylirten Alkohol wirklich erhalten. Ein anderer secundärer Alkohol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} C_2\,O \,.\, HO$ ist, wie ich kürzlich nachgewiesen habe (Annalen der Chemie, Bd. CXXXII, S. 102) die von Wurtz unter dem Namen Amylenhydrat beschriebene Verbindung. Ausserdem gehört wahrscheinlich auch Erlenmeyer's und Wank-

Diese Körper werden voraussichtlich eben so wie die normalen Alkohole mit den Wasserstoffsäuren dem Chloräthyl ähnliche Haloïdverbindungen liefern, gleichfalls Schwefelverbindungen und Mercaptane erzeugen, und mit Schwefelsäure der Aetherschwefelsäure analoge Verbindungen eingehen; aber es können die nach Art jenes zweifach-methylirten Alkohols zusammengesetzten Körper nicht wie die normalen Alkohole durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren übergeführt werden, da ihnen jene zwei selbstständigen Wasserstoffatome fehlen, auf die sich bei den normalen Alkoholen die Oxydation erstreckt. Die dem einfach-methylirten Alkohol analog zusammengesetzten Oxydhydrate, die noch ein selbstständiges Wasserstoffatom enthalten, können eben so wenig jene Säuren liefern, wohl aber dem Oxydationsprocess unterliegen, durch welchen die normalen Alkohole in ihre Aldehyde übergehen. Nur wird hierdurch nicht Aldehyd, sondern Aceton als Oxydationsproduct resultiren:



$$\underbrace{HO\ .\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\ O}_{\text{Einfach-methylirter Alkohol}} + 2\ O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]}_{\text{Aceton}}$$

Vielleicht gehören jener Körperclasse das Phenyloxydhydrat und die analogen alkoholartigen Verbindungen an, die bekanntlich in vielen Punkten sich den normalen Alkoholen ähnlich verhalten, sich aber dadurch wesentlich von ihnen unterscheiden, dass sie sich nicht in Aldehyde und die zugehörenden Säuren verwandeln lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, dass das Kresyloxydhydrat: $HO\ .\ C_{14}H_7O$, zu dem isomeren Tolyloxydhydrat in ähnlichem Verhältnisse steht, wie der supponirte zweifach-methylirte Alkohol zu dem isomeren Butylalkohol (s. vorige Seite).

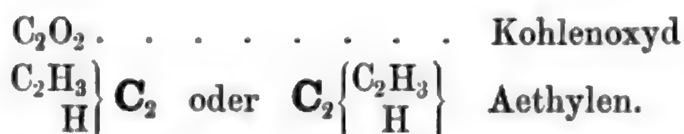
In der Kohlensäure können Substitutionen des Sauerstoffs durch positive Radicale noch in einem anderen Sinne erfolgen. Denken wir uns, dass in der Atomgruppe: $[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]\ O_2$ die beiden extraradicalen

---

lyn's Hexylalkohol zu dieser Körperclasse. — Neuerdings ist es Buttlerow gelungen, auch einen tertiären Alkohol, den trimethylirten Methylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\,O\,.\,HO$ darzustellen (Zeitschrift für Chemie und Pharmacie Bd. VII, S. 385). H. K. (1865).

Sauerstoffatome incontact bleiben, dass aber die beiden dem Radical selbst angehörenden Sauerstoffatome durch Wasserstoff, Methyl u. a. m. ersetzt sind, so resultiren die neuerdings von **Wurtz** entdeckten, selbstverständlich zweibasischen resp. zweisäurigen Verbindungen, deren Hydrate den Namen Glycole führen. Dieselben gehen bekanntlich aus dem Aethylen und den homologen oder ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen hervor.

Diese Kohlenwasserstoffe deriviren vom Kohlenoxyd: C_2O_2, aus welchem man sie sich dadurch entstanden denken kann, dass für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere aber ein zusammengesetztes Radical, wie Methyl u. s. w., eingetreten ist. In dem Methylen allein würden zwei Wasserstoffatome als Substitute der zwei Sauerstoffatome anzunehmen sein. Diese Beziehungen erhellen deutlich aus nachstehender Zusammenstellung der betreffenden Formeln:



C_2O_2 . . . . Kohlenoxyd

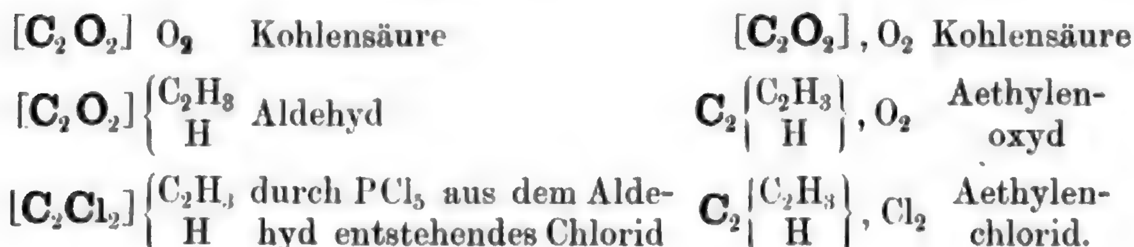
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C_2}$ oder $\mathbf{C_2}\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylen.

Wie in ihrer Zusammensetzung so zeigen beide, das Kohlenoxyd (Carbonyl) und das Aethylen, auch in ihrem chemischen Verhalten eine nicht zu verkennende Uebereinstimmung. Beide sind zweiatomige Radicale, beide verbinden sich direct mit 2 Atomen Chlor, beide unter günstigen Verhältnissen auch mit 2 Atomen Sauerstoff, beide assimiliren die Elemente von 1 Atom Wasser, das Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkali, damit Ameisensäure erzeugend, das Aethylen unter Mitwirkung von Schwefelsäure, damit Aethyloxyd bildend.

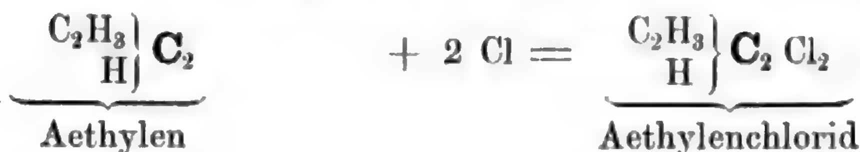
Diese Vereinigung des Kohlenoxyds und des Aethylens mit Wasser (überhaupt mit den Wasserstoffverbindungen, z. B. Chlorwasserstoff) geschieht, wie schon die Zusammensetzung der Ameisensäure und des Aethyloxyds ausweist, nicht so, dass das Wasser als solches unverändert in die Verbindung eingeht, sondern es spalten sich die Bestandtheile desselben, der Wasserstoff tritt in das betreffende Radical ein und erzeugt aus dem zweiatomigen Kohlenoxyd resp. Aethylen die einatomigen Radicale Formoxyl: $H[\mathbf{C_2O_2}]$ und Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C_2}$. – Anders verhalten sich das Kohlenoxyd und Aethylen bei der Vereinigung mit Chlor und mit Sauerstoff. Hier bleibt die Diatomität derselben erhalten, und da in den resultirenden Sauerstoffverbindungen, der Kohlensäure: $[\mathbf{C_2O_2}]\,O_2$, und dem Aethylenoxyd: $\left[C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\right]O_2$, die beiden hinzugetretenen Sauerstoffatome

ausserhalb der betreffenden Radicale stehen, so müssen dieselben nach dem S. 117 ausgesprochenen Gesetz zweibasisch resp. zweisäurig sein.

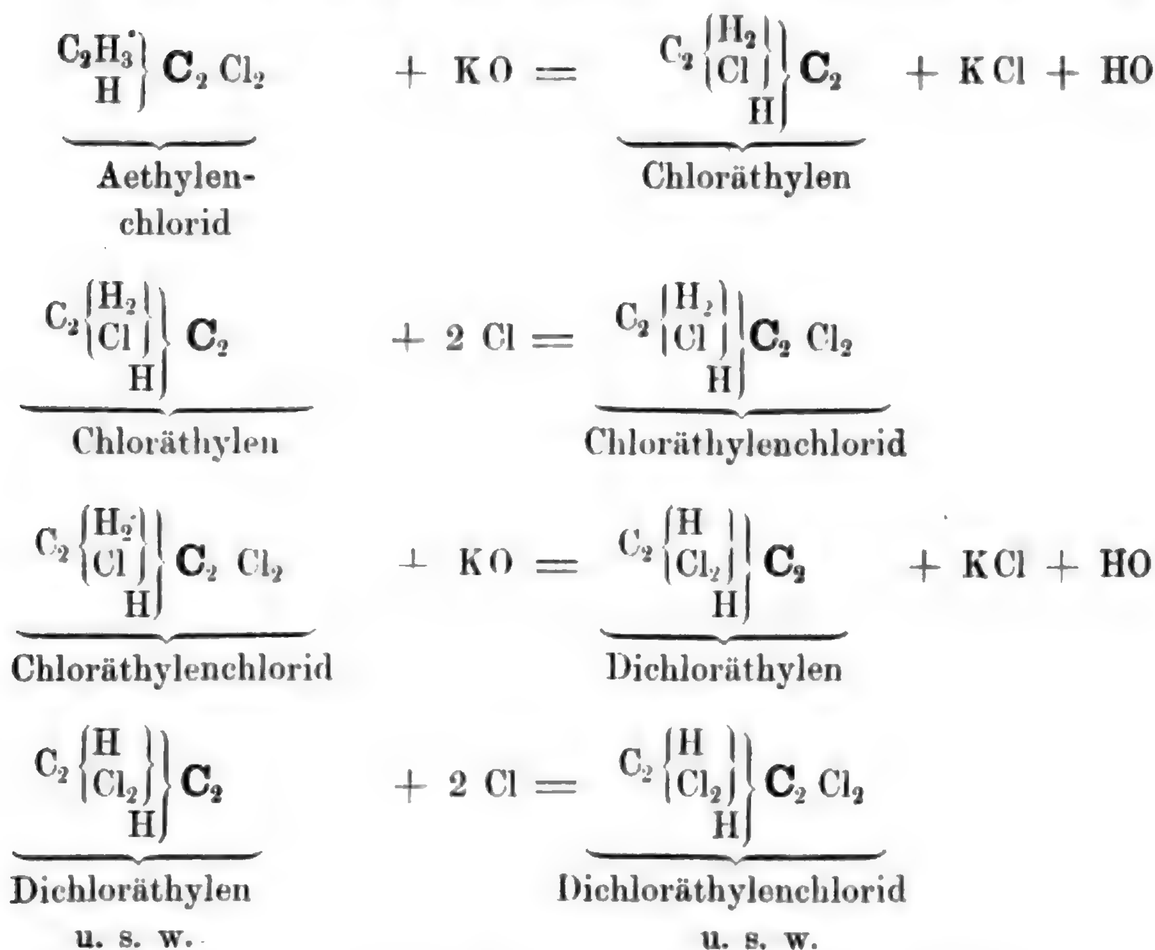
Dass das Aethylenoxyd und das isomere Aldehyd verschiedene Eigenschaften haben, überhaupt ganz verschiedene Körper sind, hat seinen Grund einfach darin, dass das eine die beiden ausser dem Radical der Kohlensäure stehenden Sauerstoffatome, das andere aber die beiden im Radical selbst vorhandenen Sauerstoffatome durch je ein Atom Methyl und Wasserstoff substituirt enthält, was nachstehende Formeln symbolisch ausdrücken:



Seit der Entdeckung des Aethylenoxydhydrats habe ich meine frühere Hypothese [1]) über die Constitution des Aethylens und seiner Verbindungen mit den Haloïden als nicht mehr haltbar aufgegeben. Das Aethylen ist augenscheinlich, wie Berzelius schon vor vielen Jahren ausgesprochen hat, ein wahres organisches, und zwar ein zweiatomiges Radical. Die Umwandlung, welche das Aethylenchlorid durch alkoholische Kalilauge erleidet, besteht in einem einfachen Reductionsprocess, ähnlich dem, wodurch Kohlensäure zu Kohlenoxyd wird. Nur wird hierbei der Verbindung statt der beiden Chloratome bloss ein Atom Chlor und ausserdem ein Atom Wasserstoff entzogen, welches letztere, wie ich glaube, nicht das in dem Aethylen selbstständig existirende Wasserstoffatom ist, sondern aus dem Methyl des Aethylens stammt, an dessen Stelle dann das andere Atom Chlor zurückbleibt. Das Product ist demnach einfach-gechlortes Aethylen, ein zweiatomiges Radical, welches bekanntlich fast in allen Beziehungen dem normalen Aethylen gleicht und wie dieses mit zwei Atomen Chlor sich zu Chloräthylenchlorid vereinigt, auf welches Kali wiederum unter Bildung von Dichloräthylen zersetzend wirkt u. s. f.



[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXV, S. 221.

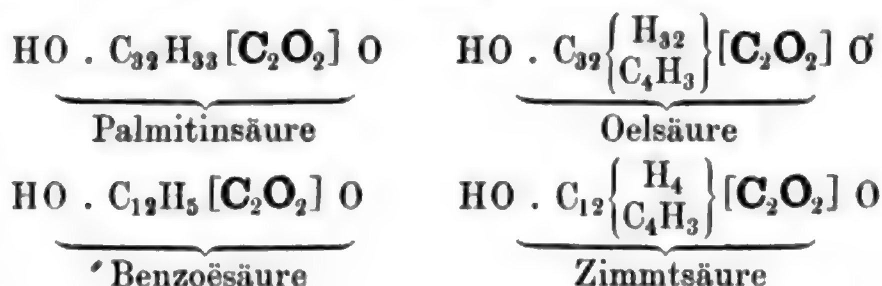


Neben dem Kohlenoxyd scheint noch ein sauerstoffärmeres Oxyd des Kohlenstoffs zu existiren, nämlich das Radical C_2O, welches zum Kohlenoxyd und zu der allerdings noch hypothetischen dreibasischen Kohlensäure (vergl. S. 118) in demselben Verhältnisse steht, wie das Radical: AsO_2 zur arsenigen Säure und zur Arsensäure, demnach bald einatomig, bald dreiatomig ist, je nachdem es auf das Kohlenoxyd oder die Kohlensäure bezogen wird.

Denkt man sich in diesem Radical den Sauerstoff durch ein positives Element, z. B. Aethyl, vertreten, so resultirt das abgeleitete Radical: $(C_4H_5)\mathbf{C}_2$, dem wir im Lipyloxydhydrat: $(C_4H_5)\mathbf{C}_2\,O_3\,.\,3\,HO$ begegnen, wo es augenscheinlich dreiatomig ist, welches aber unter anderen Umständen auch mit dem Werth von ein Aequivalent Wasserstoff chemische Verbindungen eingeht. So bildet das homologe, statt Aethyl, Methyl enthaltende Radical: $(C_2H_3)\mathbf{C}_2 = C_4H_3$, den Wasserstoff in der Ameisensäure ersetzend, die Acrylsäure, ferner als Substitut für ein Atom Wasserstoff in die Palmitinsäure oder Benzoësäure eintretend die Oelsäure und Zimmtsäure u. a. m.:







$HO \cdot C_{32}H_{33}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ — Palmitinsäure

$HO \cdot C_{32}\left\{\begin{matrix} H_{32} \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ — Oelsäure

$HO \cdot C_{12}H_5[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ — Benzoësäure

$HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ — Zimmtsäure

Was die neuerdings mehrfach angeregte Frage betrifft, ob die Gewichtsmengen eines Stoffes, die wir das Atomgewicht nennen, einem andern Körper gegenüber unter verschiedenen Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben können, so erachte ich es als eine unzweifelhafte Thatsache, dass jene erste Gewichtsmenge, das Atomgewicht, für jedes Element und für jede Verbindung unter allen Umständen eine constante Grösse bleibt, dass aber ihr Aequivalentwerth eine relative Grösse ist und je nach den Verhältnissen sich ändern kann, gleichwie, um mich eines trivialen Beispiels zu bedienen, ein Pfund Schwefelsäure je nach den Umständen verschiedenen Werth haben kann. Wollte man, um diesen verschiedenen Werth auszudrücken, die Schwefelsäure das eine Mal mit grossen, das andere Mal mit kleinen Buchstaben schreiben, so würde man ungefähr dasselbe thun, wie die Chemiker, welche dem Eisenchlorür und Eisenchlorid die Formeln: FeCl und feCl geben, durch welche Schreibweise man es dahin gebracht hat, im geraden Gegensatze zu der eigentlichen Bestimmung der chemischen Formeln, die einfachsten Verhältnisse auf möglichst complicirte und unverständliche Weise symbolisch darzustellen.

Es sei hier noch bemerkt, dass nach neueren Beobachtungen von Griess und von Schmitt dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff, welche in der salpetrigen Säure oder dem Ammoniak mit drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist, in anderen Verbindungen ein Atom Wasserstoff vertritt und also gleich dem zuvor besprochenen Radical: $(C_2H_3)\mathbf{C_2}$ bald drei- bald einatomig ist.

Ich habe im Obigen darzulegen gesucht, wie die Zusammensetzung der Alkoholsäuren, Aldehyde, Acetone, Alkohole, Glycole u. s. w. welche, abgesehen von ihrer sonstigen Bildungsweise, sämmtlich von der Stärke oder vom Zucker abstammen, von Substanzen also, die in den Pflanzen aus Kohlensäure erzeugt werden, sich auf einfache und natürliche Weise auf die der Kohlensäure zurückführen lässt. Beziehungen ähnlicher Art existiren auch zwischen der Kohlensäure und den Säuren der Bernsteinsäurereihe.

Diese Säuren, wie auch die Phtalsäure und andere Verbindun-

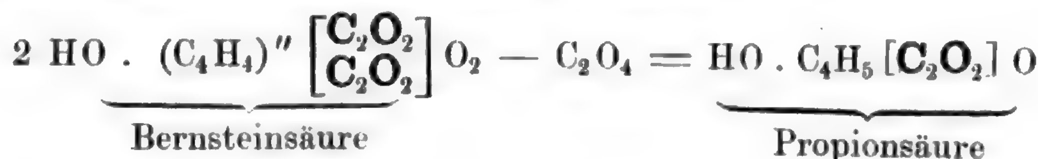
gen von ähnlicher Zusammensetzung, deriviren von 2 Atomen Kohlensäure: $\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_4$. Denken wir uns in diesem vierbasischen Säurecomplex eins von den vier ausser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch ein positives Radical, z. B. Aethyl, ersetzt, so muss eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung: $3\,HO\,.\,C_8H_5O_7 = 3\,HO\,.\,(C_4H_5)' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_3$ entstehen. Eine solche ist bislang noch nicht bekannt, ebenso wenig die einbasische Säure, welche voraussichtlich durch Substitution dreier Sauerstoffatome durch ein dreiatomiges Radical erhalten werden wird, z. B. die Säure: $HO\,.\,(C_4H_3)''' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O$, wenn nicht vielleicht letztere Zusammensetzung die der sogenannten wasserfreien Bernsteinsäure ist.

Wenn aber zwei extraradicale Sauerstoffatome in der Atomgruppe: $\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_4$ durch ein zweiatomiges Radical, z. B. durch Aethylen und die analogen Kohlenwasserstoffe ersetzt werden, so resultiren die zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe und die ähnlichen Säuren: Phtalsäure, Insolinsäure, Camphersäure u. s. w.

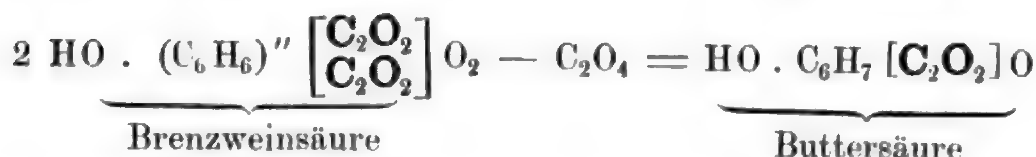
Bernsteinsäure	$2\,HO\,.\,(C_4H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Brenzweinsäure	$2\,HO\,.\,(C_6H_6)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Adipinsäure	$2\,HO\,.\,(C_8H_8)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Pimelinsäure	$2\,HO\,.\,(C_{10}H_{10})'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Korksäure	$2\,HO\,.\,(C_{12}H_{12})'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Sebacinsäure	$2\,HO\,.\,(C_{16}H_{16})'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Phtalsäure	$2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Insolinsäure	$2\,HO\,.\,(C_{14}H_6)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$
Camphersäure	$2\,HO\,.\,(C_{16}H_{14})'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right] O_2$.

Diese Säuren stehen in interessanter naher Beziehung zu denjenigen Alkoholsäuren, welche um je zwei Atome Kohlenstoff ärmer

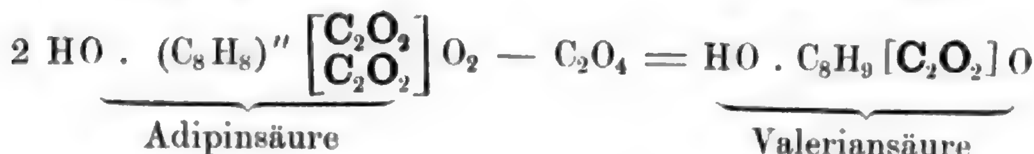
sind und welche aus ihnen voraussichtlich durch den Austritt von ein Atom zweibasischer Kohlensäure entstehen:



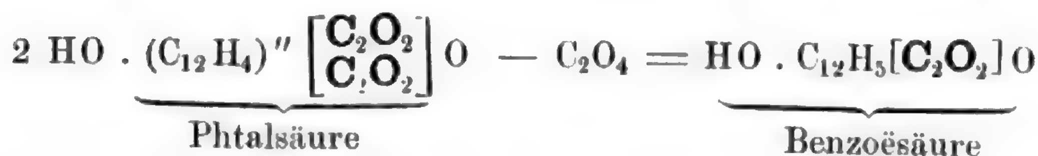
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_4H_5\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Propionsäure}}$$



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_6)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Brenzweinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_6H_7\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Buttersäure}}$$



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_8H_8)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Adipinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_8H_9\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Valeriansäure}}$$

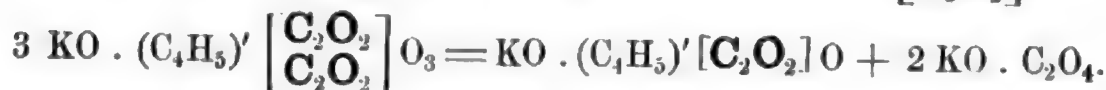


$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O}_{\text{Phtalsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5[C_2O_2]\,O}_{\text{Benzoësäure}}$$

Jene Umwandlungen lassen sich wahrscheinlich durch Erhitzen der zweibasischen Säuren mit überschüssigem Kalihydrat bis zu einer bestimmten Temperatur bewirken, welche natürlich diejenige nicht erreichen darf, wobei die muthmaasslich resultirenden einbasischen Säuren durch das heisse Kalihydrat selbst zersetzt werden. Vielleicht assimiliren hierbei jene zweibasischen Säuren in einem ersten Stadium der Umwandlung die Elemente von ein Atom Wasser, wodurch dann z. B. aus der Bernsteinsäure zunächst eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung: $3\,HO\,.\,(C_4H_5)'\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_3$ entstehen würde, die im zweiten Stadium der Zersetzung, bei gesteigerter Temperatur, in Propionsäure und Kohlensäure zerfallen dürfte:



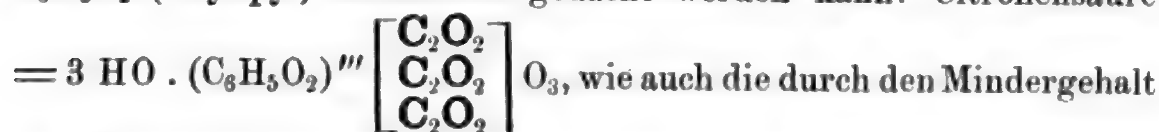
$$2\,KO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 + KO.HO = 3\,KO.\,(C_4H_5)'\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_3$$



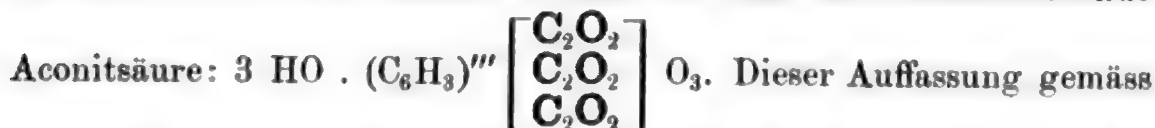
$$3\,KO\,.\,(C_4H_5)'\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_3 = KO\,.\,(C_4H_5)'[C_2O_2]\,O + 2\,KO\,.\,C_2O_4.$$

Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure, welche ich weiter unten besprechen werde, unterstützt die Vorstellung, dass auch solche Verbindungen vorkommen, welche von drei Atomen Kohlensäure deriviren. Dahin gehört wahrscheinlich die Citronensäure, welche aus $\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_6$ durch Austausch von drei Sauerstoffatomen gegen ein Atom des dreiatomigen sauerstoffhaltigen Radicals:

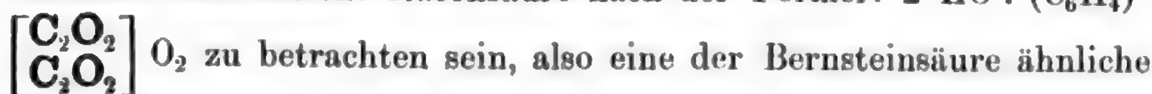
$C_6H_5O_2$ (Oxylipyl) entstanden gedacht werden kann: Citronensäure



$= 3\,HO\,.\,(C_6H_5O_2)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_3$, wie auch die durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasser von dieser sich unterscheidende

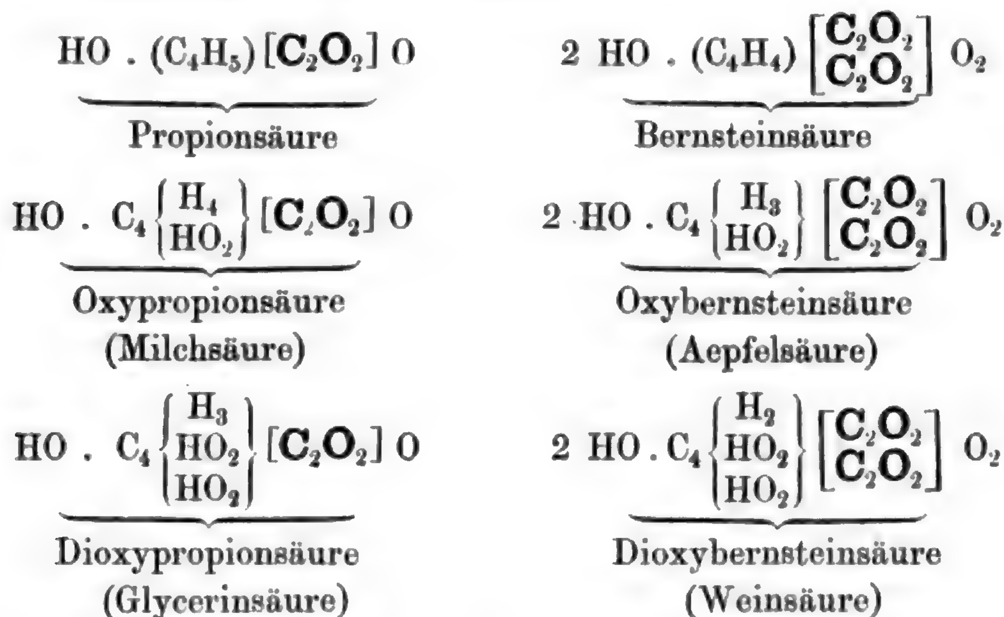


Aconitsäure: $3\,HO\,.\,(C_6H_3)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_3$. Dieser Auffassung gemäss würde die aus der Aconitsäure durch Ausgabe von Kohlensäure entstehende zweibasische Itaconsäure nach der Formel: $2\,HO\,.\,(C_6H_4)''$



$\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2$ zu betrachten sein, also eine der Bernsteinsäure ähnliche Zusammensetzung haben.

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dass auch die Aepfelsäure und Weinsäure in ähnlicher einfacher Weise als Derivate von 2 Atomen Kohlensäure, und zwar als Substitutionsproducte der Bernsteinsäure sich betrachten lassen, zu der sie vermuthlich in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Oxypropionsäure (Milchsäure) und Dioxypropionsäure (Glycerinsäure) zur Propionsäure:



$$\underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Propionsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4) \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_4 \\ HO_2 \end{Bmatrix} [C_2O_2]\,O}_{\substack{\text{Oxypropionsäure} \\ \text{(Milchsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_3 \\ HO_2 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\substack{\text{Oxybernsteinsäure} \\ \text{(Aepfelsäure)}}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_3 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{Bmatrix} [C_2O_2]\,O}_{\substack{\text{Dioxypropionsäure} \\ \text{(Glycerinsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\,C_4 \begin{Bmatrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{Bmatrix} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\substack{\text{Dioxybernsteinsäure} \\ \text{(Weinsäure)}}}$$

In wie weit letztere Hypothesen richtig sind, bleibt durch Versuche zu ermitteln. Mein Assistent Dr. Schmitt [1]) ist eben mit der Untersuchung dieser Frage beschäftigt.

---

[1]) Die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure ist seitdem von Dr. Schmitt (siehe unten S. 145 ff.) effectuirt; bald hernach hat Dessaignes (Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 120) durch dasselbe Agens die Weinsäure auch in Aepfelsäure übergeführt. H. K. (1865).

Von den unorganischen Schwefelverbindungen derividirende organische Körper.

Von organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure sind bislang fast ausschliesslich nur solche bekannt, welche zu ihr in der nämlichen Relation stehen, wie die Alkoholsäuren, die Acetone und die der Bernsteinsäure analogen Säuren in ihrer Zusammensetzung sich zur Kohlensäure verhalten. Es correspondiren:

der	$\underbrace{[\mathbf{C_2O_2}]\,O_2}_{\text{Kohlensäure}}$	die	$\underbrace{[\mathbf{S_2O_4}]\,O_2}_{\text{Schwefelsäure}}$
der	$\underbrace{HO.(C_4H_5)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Propionsäure}}$	die	$\underbrace{HO.(C_4H_5)\,[\mathbf{S_2O_4}]\,O}_{\text{Aethylschwefelsäure}}$
dem	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Propionsäureaceton}}$		$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]}_{\text{noch unbekannt}}$ [1])
der	$\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$	die	$\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}\mathbf{S_2O_4}\\\mathbf{S_2O_4}\end{bmatrix}O_2}_{\text{Disulfätholsäure}}$

ferner:

der	$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Benzoësäure}}$	die	$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\,[\mathbf{S_2O_4}]\,O}_{\text{Phenylschwefelsäure}}$
dem	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Benzoësäureaceton}}$	das	$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]}_{\text{Sulfobenzid}}$
der	$\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{bmatrix}O_2}_{\text{Phtalsäure}}$	die	$\underbrace{2HO.(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}\mathbf{S_2O_4}\\\mathbf{S_2O_4}\end{bmatrix}O_2}_{\text{Disulfobenzolsäure}}$

Der Parallelismus zwischen den Abkömmlingen der Kohlensäure und Schwefelsäure giebt sich auch nach anderen Richtungen hin kund. Es entspricht

der	$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Chlorpropionsäure}}$	die	$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]\,O}_{\text{Chloräthylschwefelsäure}}$
der	$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Amidopropionsäure}}$ (Alanin)	die	$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]\,O}_{\text{Amidoäthylschwefelsäure}}$ (Taurin)

---

[1]) Dieses Diäthylsulfon ist später von v. Oefele dargestellt (s. Annalen der Chemie, Bd. CXXXII, S. 86). H. K. (1865).

der $HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ Oxypropionsäure (Milchsäure) — die $HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$ Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure)

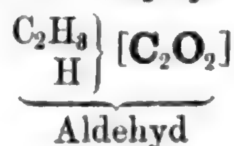
der $HO\,.\,\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N[C_2O_2]\,O$ Carbanilidsäure — die $HO\,.\,\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N[S_2O_4]\,O$ Sulfanilidsäure

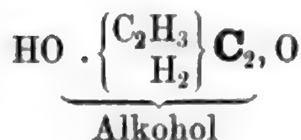
der $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ Amidobenzoësäure — die $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$ Amidophenylschwefelsäure

der $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ Oxybenzoësäure — die $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$ Oxyphenylschwefelsäure

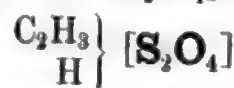
Obige Vergleichungen stellen bei weiterer Ausdehnung die Entdeckung verschiedener neuer Verbindungen in Aussicht. Es lässt sich nämlich, um hier nur ein Beispiel anzuführen, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass unter den Derivaten der Schwefelsäure auch Verbindungen von der Constitution der Aldehyde und Alkohole existiren von etwa folgender Zusammensetzung:

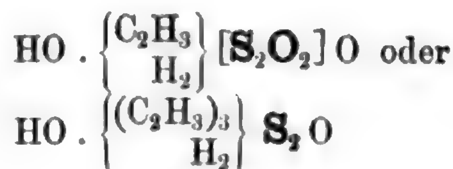
Derivate von $[C_2O_2]\,O_2$


Aldehyd


Alkohol

Derivate von $[S_2O_4]\,O_2$





Die Verbindung, welche ich vor 14 Jahren [1]) als schwefligsaures Kohlensuperchlorid: $CCl_2\,.\,SO_2$, beschrieben habe, ist nichts anderes, als dasjenige Derivat der zweibasischen Schwefelsäure, welches das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch dreifach-gechlortes Methyl, das andere durch ein Atom Chlor substituirt enthält, nämlich: $(C_2Cl_3)[S_2O_4]\,Cl$. Ich vermuthe, dass die Bd. LIV, S. 153 der Annalen der Chemie als schwefligsaures Kohlenchlorid: $CCl.SO_2$, beschriebene, aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht isolirte Verbindung, die man aus jener durch verschiedene Reductionsmittel erhält, das

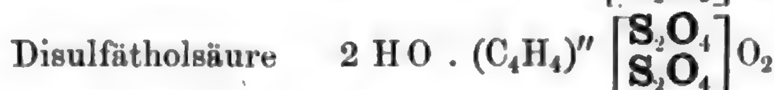
[1]) Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 148.

der Trichlormethylschwefelsäure zugehörende Aldehyd ist, nämlich: $\left.\begin{matrix} C_2Cl_3 \\ H \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$, welche Annahme ihre Entstehung, wie auch ihr chemisches Verhalten gegen Chlor und die Alkalien gleich gut erklärt. — Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, das aus der Phenylschwefelsäure durch Behandlung mit Chlorphosphor entstehende Chlorid: $(C_{12}H_5)\ [S_2O_4]\,Cl$ durch geeignete Reductionsmittel in den zugehörenden aldehydartigen Körper von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} [S_2O_4]$ zu verwandeln.

Ich habe oben S. 128 und S. 132 die Ansicht ausgesprochen, dass die Bernsteinsäure von zwei Atomen Kohlensäure, und die Disulfätholsäure von zwei Atomen Schwefelsäure derivire:



Bernsteinsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2$

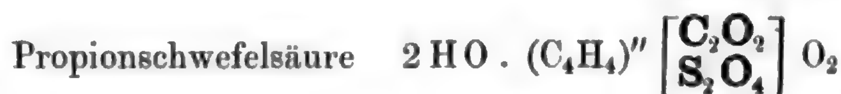


Disulfätholsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)'' \begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$

Erstere Säure enthält das vieratomige Doppelradical: $\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}$, die andere das gleichwerthige Doppelradical: $\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix}$. Selbstverständlich würde in der Sättigungscapacität nichts sich ändern, wenn man in dem Doppelradical $\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}$ eins der beiden Glieder C_2O_2 durch S_2O_4 substituirte. Es würde dann eine zweibasische Säure resultiren von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,(C_4H_4)'' \left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right\} O_2$ Wirklich existirt nun nicht nur diese Verbindung, sondern eine ganze Reihe von Säuren von ähnlicher Zusammensetzung. Dahin gehören [1]) die



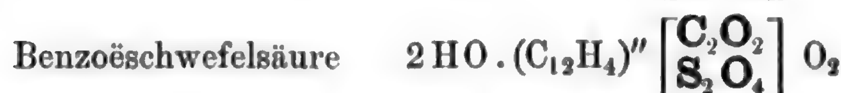
Essigschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_2H_2)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$



Propionschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$



Butterschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_6H_6)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$



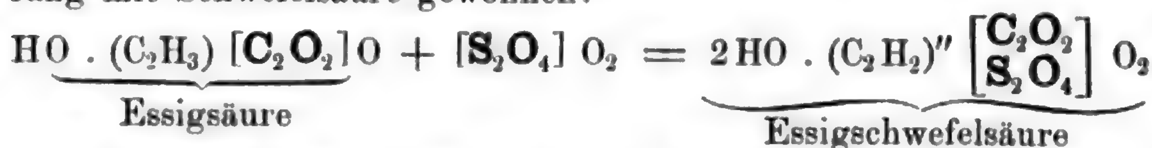
Benzoëschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2$

Obige Verbindungen sind bis jetzt noch nicht aus den entspre-

---

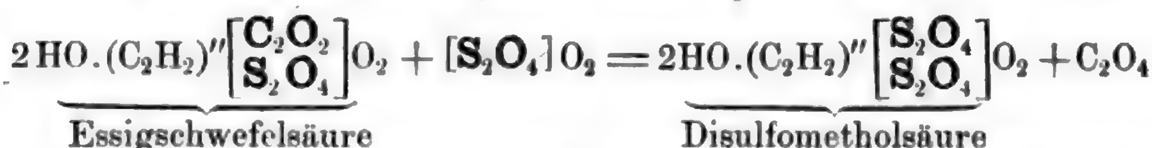
[1]) Ich habe meine frühere Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindung (vergl. Annalen der Chemie, Bd. CI, S. 262) aufgegeben.

chenden zweibasischen Säuren mit dem Doppelradical $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$ dargestellt, sondern aus den zugehörenden einbasischen Säuren, der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoësäure, durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen:



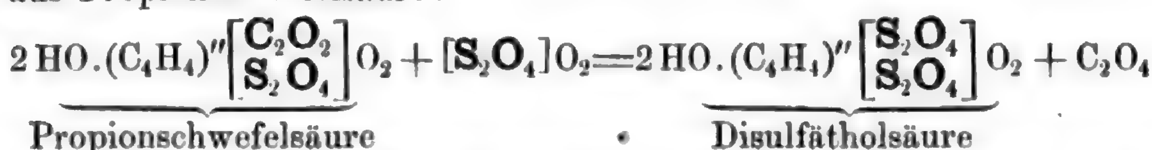
$$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Essigsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}}$$

Die von **Buckton** und **Hofmann** beobachtete Verwandlung, welche die Essigschwefelsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure erfährt, indem sie in Disulfometholsäure übergeht, besteht in einer einfachen Substitution des Gliedes C_2O_2 im Doppelradical durch S_2O_4, wie folgende Gleichung ausdrückt:



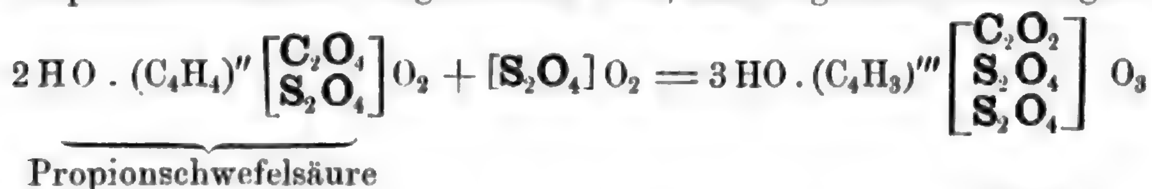
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Disulfometholsäure}} + C_2O_4$$

In ganz gleicher Weise erfolgt die Bildung der Disulfätholsäure aus Propionschwefelsäure:

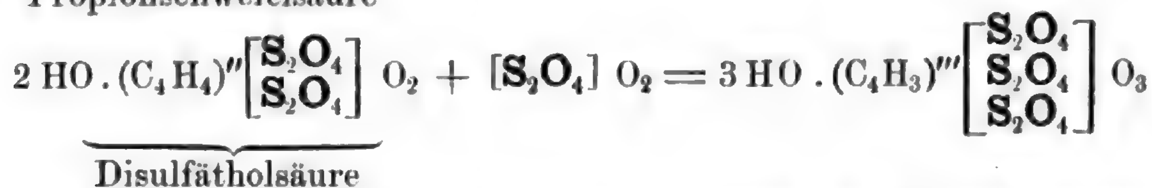


$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Disulfätholsäure}} + C_2O_4$$

Aus diesen zweibasischen Säuren lassen sich durch weiter fortschreitende Behandlung mit Schwefelsäure wahrscheinlich noch neue dreibasische Säuren erzeugen, vorausgesetzt nämlich, dass die Schwefelsäure z. B. auf die Propionschwefelsäure und die Disulfätholsäure gerade so wirkt, wie bei dem Process, durch welchen die Propionsäure in Propionschwefelsäure umgewandelt wird, nach folgenden Gleichungen:

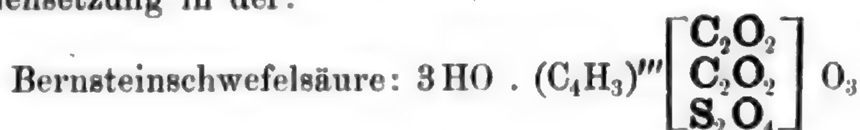


$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = 3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$$



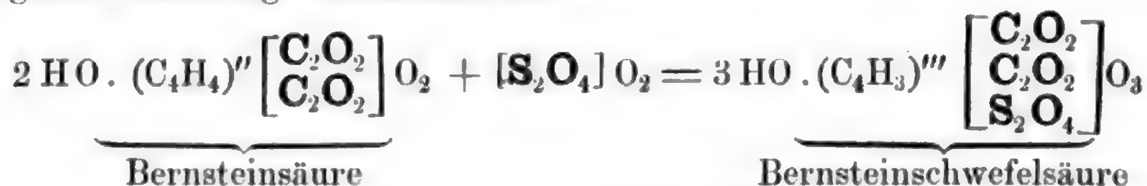
$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Disulfätholsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = 3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$$

Keine dieser beiden dreibasischen Säuren ist bis jetzt dargestellt, wir kennen aber eine Verbindung von durchaus ähnlicher Zusammensetzung in der:



$$\text{Bernsteinschwefelsäure: } 3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$$

deren Entstehung aus Bernsteinsäure und Schwefelsäure ganz analog ist jener supponirten Umwandlung der zweibasischen Propionschwefelsäure in obige noch unbekannte dreibasische Säure, wie folgende Gleichung veranschaulicht:



$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{3\,HO\,.\,(C_4H_3)'''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{bmatrix}O_3}_{\text{Bernsteinschwefelsäure}}$$

Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure liefert, wie mir scheint, ein schlagendes Argument für die S. 130 besprochene Möglichkeit der Existenz ähnlich constituirter dreibasischer Säuren, die von drei Atomen Kohlensäure deriviren und zu denen vielleicht die Citronsäure gehört.

Zu den organischen Derivaten der schwefligen Säure $2\,HO\,.\,[S_2O_2]\,O_2$ gehört die methylschweflige Säure von Hobson: $HO\,.\,(C_2H_3)\,[S_2O_2]\,O$. Die unter gleichen Verhältnissen aus schwefliger Säure und Aethylzink entstehende Säure: $HO\,.\,(C_4H_5)\,[S_3O_4]\,O$, welche Hobson Aethylotrithionsäure nennt, ist auf die noch unbekannte Verbindung: $2\,HO\,.\,[S_3O_4]\,O_2$ zu beziehen.

Die Verbindungen des Selenmethyls und Tellurmethyls sind augenscheinlich Abkömmlinge der selenigen und tellurigen Säure, sie enthalten den intraradicalen Sauerstoff durch Methyl substituirt:

Tellurige Säure	$[Te_2O_2]\,O_2$
Methyltellur	$[Te_2(C_2H_3)_2]$
Methyltelluroxyd	$[Te_2(C_2H_3)_2]\,O_2$
Methyltellurjodid	$[Te_2(C_2H_3)_2]\,J_2$

Organische Derivate von den unorganischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Aehnlichkeit, welche die correspondirenden unorganischen Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons haben, zeigt sich bekanntlich in fast noch höherem Grade bei den organischen Derivaten derselben, die zu ihnen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Alkoholsäuren und Alkohole zur Kohlensäure und das Aethylen zum Kohlenoxyd. Auch sie lassen sich grösstentheils auf je zwei unorganische Typen zurückführen, nämlich, wenn wir die unorganischen Sauerstoffverbindungen als solche wählen, auf: NO_3, PO_3, AsO_3, SbO_3 (oder auch auf H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb) und auf die Verbindungen: NO_5, PO_5, AsO_5, SbO_5.

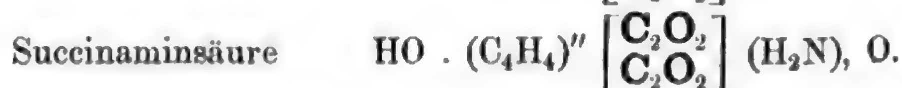
Die Abkömmlinge von H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, nämlich die Amine und Amide, ferner die Phosphine, Arsine und Stibine, zu welchen letzteren das Trimethylphosphin: $(C_2H_3)_3\mathbf{P}$, das Triäthylarsin: $(C_4H_5)_3\mathbf{As}$ und Triäthylstibin: $(C_4H_5)_3\mathbf{Sb}$ zählen, sind unlängst von Hofmann in einer ausführlichen Abhandlung[1]) zusammengestellt. Ich kann indessen seinen Ansichten nicht in allen Punkten beipflichten.

Wenn aus Essigsäure und Ammoniak Acetamid wird, so sind bezüglich der Zusammensetzungsweise dieses Products zwei Fälle möglich. Entweder bleibt der Typus Kohlensäure erhalten, von welchem die Essigsäure abstammt, oder derselbe geht in dem des Ammoniaks unter, und es prädominirt dann im Acetamid der Typus Ammoniak. Erstere Vorstellung liegt in der Formel: $C_2H_3\,[\mathbf{C_2O_2}]$ Ad (Ad $= H_2N$) ausgesprochen, welche ausdrückt, dass die Verbindung eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das Acetoxylchlorid: $C_2H_3\,[\mathbf{C_2O_2}]\,Cl$. Der zweiten Auffassung gemäss würde die Formel: $\left.\begin{matrix} C_2H_3\,[C_2O_2] \\ H_2 \end{matrix}\right\}\mathbf{N}$ die Zusammensetzungsweise des Acetamids ausdrücken. Diese letztere Betrachtungsweise ist als die richtige allgemein anerkannt.

Anders verhält es sich mit dem Uebergange der zweibasischen Säuren in die Aminsäuren. Bei letzteren ist augenscheinlich der Typus Ammoniak in dem der Säure aufgegangen. Die Succinaminsäure hat nicht die Zusammensetzungsweise des Ammoniaks oder des Ammoniumoxydhydrats, sondern die der Bernsteinsäure, sie ist aus dieser einfach durch Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen 1 Atom Amid hervorgegangen und darum nicht mehr wie jene zweibasisch, sondern einbasisch:



Bernsteinsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$

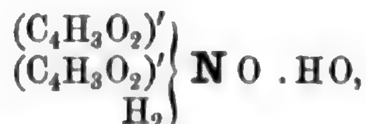


Succinaminsäure $HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}(H_2N),\ O.$

Viele Chemiker betrachten die Succinaminsäure nach der Formel: $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''H_2N\\H\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt, welche gleichbedeutend ist mit dem Ausdruck: $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}O\,.\,HO$, d. h. als eine vom Ammoniumoxydhydrat derivirende Verbindung, welche an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Ammoniums das zweiatomige Radical: $(C_8H_4O_4)$ enthält.

[1]) On Ammonia and its derivatives. London 1859.

Diese Betrachtungsweise lässt, meine ich, unerklärt, weshalb die zweibasischen und nicht auch die einbasischen Säuren Aminsäuren geben, weshalb z. B. nicht eine Aminsäure existirt von der Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)' \\ (C_4H_3O_2)' \\ H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{N}\,O\,.\,HO,$$

die von der Succinaminsäure nur darin verschieden sein würde, dass sie zwei Atome des einatomigen Acetoxyls an der Stelle des zweiatomigen Succinyls enthielte[1]). Ich kann deshalb den Chemikern nicht beipflichten, welche die Aminsäuren als ein Ammoniumoxydhydrat ansehen, sondern betrachte sie als solche Derivate der primären Säuren, welche eins (bei den dreibasischen Säuren auch zwei) der extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid oder zusammengesetzte organische Amide ersetzt enthalten. Die dreibasische Citronsäure muss folgerecht zwei Aminsäuren, eine zweibasische und eine einbasische, liefern, wie wir solche in der That in der zweibasischen Citranilidsäure und der einbasischen Citrodianilidsäure kennen:

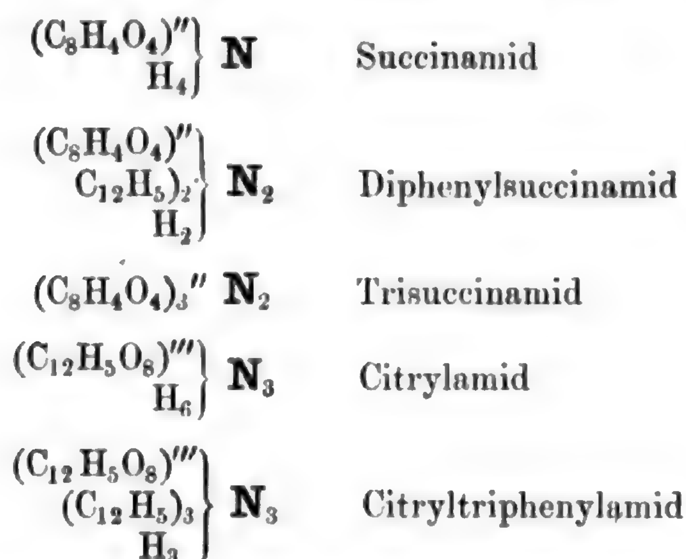
$2\,HO\,.\,[C_8H_4O_4]''\,O_2$	Bernsteinsäure
$HO\,.\,[C_8H_4O_4]''\,(H_2N),O$	Succinaminsäure
$HO\,.\,[C_8H_4O_4]''\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N,O$	Succinanilidsäure
$3\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\,O_3$	Citronsäure
$2\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\,(H_2N)\,O_2$	Citraminsäure (unbekannt)
$2\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N,O_2$	Citranilidsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\,(H_2N)_2O$	Citrodiaminsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N,O_2$	Citrodianilidsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]'''\,(C_{12}H_5N)'',O$	Citroanilsäure.

Wenn man den chemischen Charakter der von den mehrbasischen Säuren abstammenden Amide ins Auge fasst, so kann man nicht im Zweifel sein, dass diese im Gegensatz zu den zugehörenden Aminsäuren dem Typus Ammoniak angehören. Bei dem Austausch

---

[1]) Diese Frage ist von den Vertretern der Typentheorie unbeantwortet geblieben. Ich halte jenen Einwand noch jetzt für eins der schlagendsten Argumente gegen die obige Auffassung der überhaupt meist nach äusseren Eigenschaften classificirenden Typentheorie. H. K. (1865).

sämmtlicher extraradicaler Sauerstoffatome gegen die Elemente von ebenso vielen Atomen Amid, Anilid u. s. w. geht demnach der ursprüngliche Säuretypus in dem Ammoniaktypus unter:



$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} \mathbf{N}$ Succinamid

$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)'' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_2$ Diphenylsuccinamid

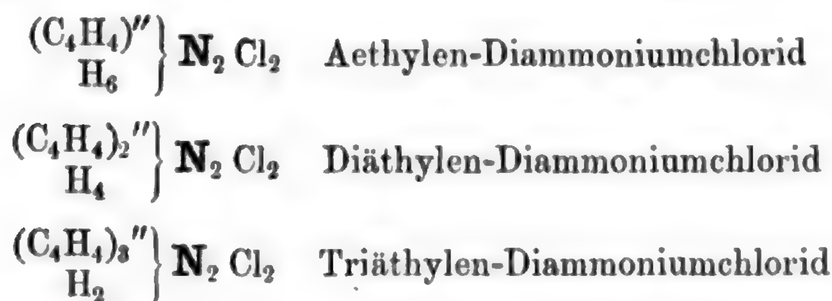
$(C_8H_4O_4)_3'' \ \mathbf{N}_2$ Trisuccinamid

$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ H_6\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_3$ Citrylamid

$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_3$ Citryltriphenylamid

Ueber die Unzulässigkeit der Vorstellung, dass die Amidosäuren, z. B. Amidobenzoësäure und Amidopropionsäure, in demselben Sinne wie die Oxaminsäure, Succinaminsäure u. s. w. als Aminsäuren zu betrachten seien, habe ich mich bereits S. 102 bei Gelegenheit der Beleuchtung von Wurtz' Ansichten über die Dibasicität der Milchsäure ausgesprochen.

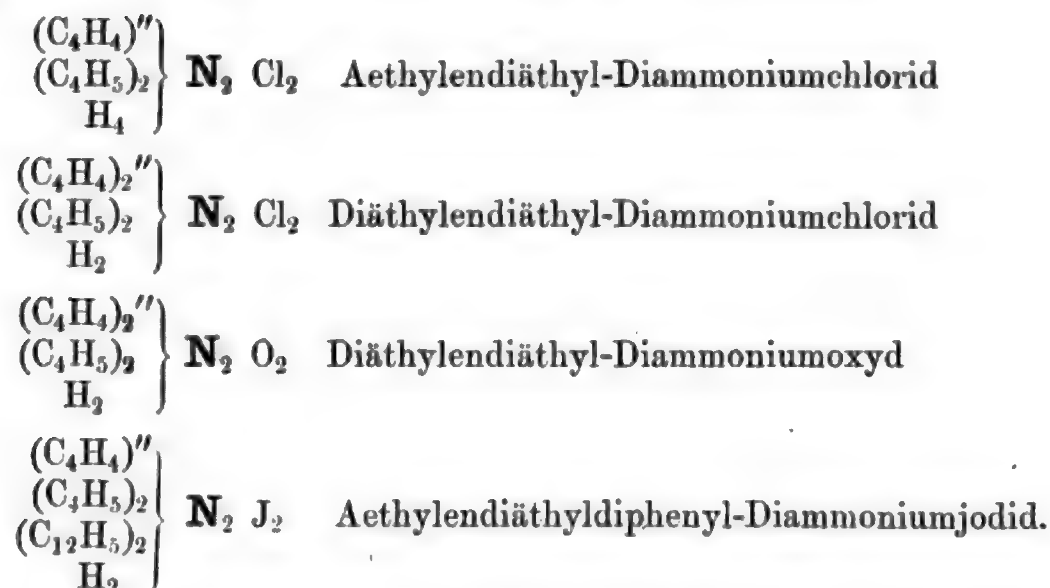
Gleichwie mehrere Atome Kohlensäure oder Schwefelsäure in Folge von Substitutionen extraradicaler Sauerstoffatome durch zwei- oder dreiatomige Radicale sich zusammenlegen und damit mehrbasische Säuren erzeugen, so entstehen unter ähnlichen Verhältnissen durch Verschmelzen mehrerer Ammoniakatome die bekannten Di- und Triamide. Viele derselben, namentlich diejenigen, welche sauerstoffhaltige Säureradicale an der Stelle von Wasserstoffatomen enthalten, sind indifferente Körper. Diejenigen aber, welche fähig sind, sich mit Wasserstoffsäuren zu Salzen oder mit den Elementen des Wassers zu basischen Oxyden zu vereinigen, nehmen, wie sich voraussehen lässt, von den Wasserstoffsäuren und Wasser je zwei Atome auf. Zu den resultirenden Verbindungen dieser Art gehören:



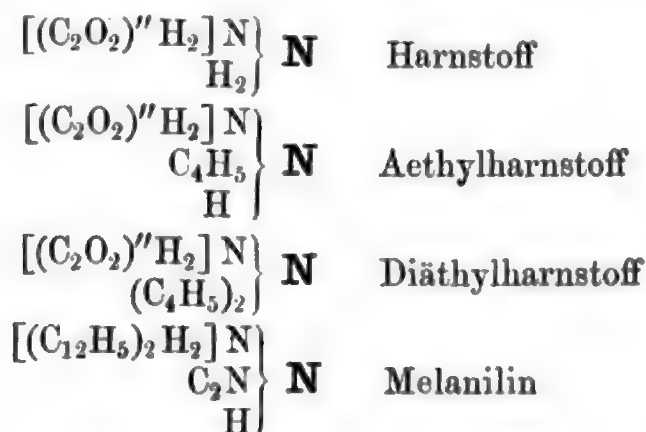
$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_6\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_2\,Cl_2$ Aethylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2'' \\ H_4\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_2\,Cl_2$ Diäthylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_2\,Cl_2$ Triäthylen-Diammoniumchlorid



So wenig es unter den von zwei Atomen Kohlensäure $\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_4$ derivirenden Säuren, die durch Austausch von zwei extraradicalen Sauerstoffatomen gegen ein zweiatomiges Radical entstanden sind, eine giebt, die nicht zweibasisch ist, ebenso wenig scheint mir Grund zu der Annahme vorhanden zu sein, dass neben den von zwei Atomen Ammoniak derivirenden zweiatomigen Verbindungen noch solche existiren, deren Ammoniume einatomig sind. Ich kann daher die Ansicht nicht theilen, dass die Harnstoffe, das Melanilin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Ammoniake wahre Diamine seien; ich halte dieselben vielmehr für Monoamine, worin eins der primären drei Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt ist:

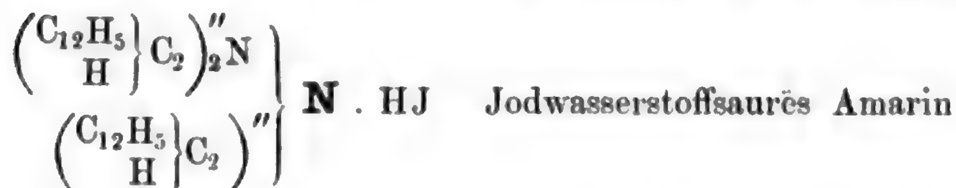


Zu diesen zwei Atome Stickstoff enthaltenden Monoaminen gehört auch das Amarin, während das isomere Hydrobenzamid, woraus es durch Umlagerung der Elemente entsteht, ein wirkliches Diamin ist, wie Borodine[1]) unzweifelhaft dargethan hat:

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CX, S. 78 ff.


Jodwasserstoff-Hydrobenzamid

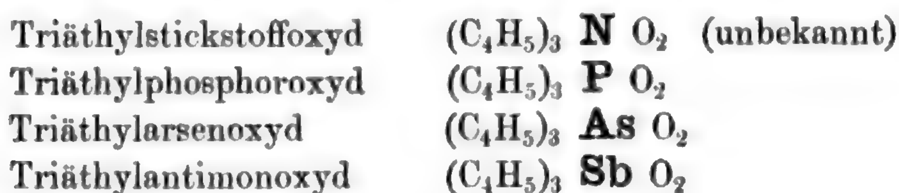

Jodwasserstoffsaures Amarin

Aus demselben Grunde halte ich auch das Kyanäthin nicht, wie Hofmann, für ein Triamin, da es nur ein Atom Chlorwasserstoff u. s. w. bindet. Welche indessen seine rationelle Zusammensetzung ist, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmen.

Die oben ausgesprochene Ansicht, dass in dem Doppelradical: $\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right]$ das eine Atom C_2O_2 durch ein anderes gleichwerthiges und ähnliches Radical, wie S_2O_4, substituirt werden könne, woraus dann das Doppelradical: $\left[\begin{matrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{matrix}\right]$ entsteht, involvirt gewissermaassen die Annahme, dass auch in dem Doppelradical $\left[\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right]$ der wirklichen Diamine das eine Atom **N** durch ein anderes analoges Element, z. B. Phosphor, sich müsse ersetzen lassen. Wirklich hat Hofmann neuerdings im Verlauf seiner genialen Forschungen über das Ammoniak Verbindungen von solcher Zusammensetzung erhalten, nämlich das Dioxydhydrat und Dibromid:

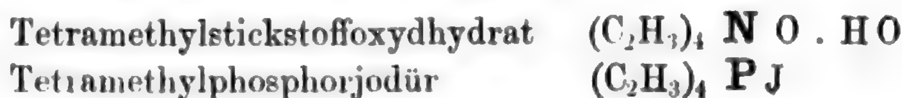


Die Körper H_3N, H_3P, H_3As und H_3Sb und ihre methylirten, äthylirten u. s. w. Abkömmlinge sind, wie das Carbonyl $[C_2O_2]$, zweiatomige Radicale und können gleich diesen sowohl zwei Atome Sauerstoff oder zwei Atome Chlor u. s. w., als auch je zwei heterogene einatomige Elemente, z. B. ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, oder ein Atom Aethyl und ein Atom Jod aufnehmen Zu den Verbindungen ersterer Art gehören das:



Triäthylstickstoffoxyd	$(C_4H_5)_3$ **N** O_2	(unbekannt)
Triäthylphosphoroxyd	$(C_4H_5)_3$ **P** O_2	
Triäthylarsenoxyd	$(C_4H_5)_3$ **As** O_2	
Triäthylantimonoxyd	$(C_4H_5)_3$ **Sb** O_2	

Verbindungen der zweiten Art sind das:



Tetramethylstickstoffoxydhydrat	$(C_2H_3)_4$ **N** O . HO
Tetramethylphosphorjodür	$(C_2H_3)_4$ **P** J

Tetraäthylarsenjodür	$(C_4H_5)_4$ **As** J
Tetraäthylantimonoxydhydrat	$(C_4H_5)_4$ **Sb** O . HO

Letztere lassen sich auf die Zusammensetzung der einbasischen Salpetersäure: [**NO_4**] O, Phosphorsäure: [**PO_4**] O u. s. w. zurückführen, wenn man sich die vier intraradicalen Sauerstoffatome durch eben so viele positive Elemente ersetzt denkt.

Wenn in gleicher Weise die intraradicalen Sauerstoffatome der parallel laufenden Verbindungen: [**NO_2**] O, [**PO_2**] O, [**AsO_2**] O und [**SbO_2**] O durch positive Radicale, z. B. Methyl oder Amyl, substituirt werden, so resultiren die theilweise freilich noch unbekannten Körper:

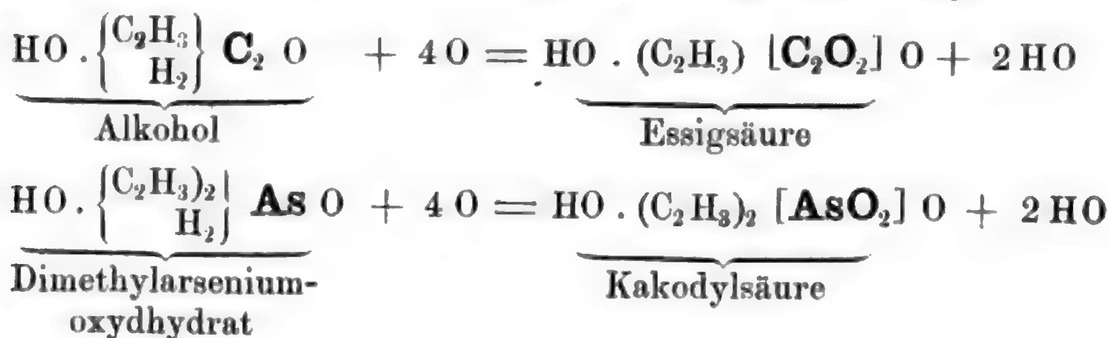
$(C_2H_3)_2$ **N** O	unbekannt
$(C_2H_3)_2$ **P** O	unbekannt
$(C_2H_3)_2$ **As** O	Dimethylarsenoxyd
$(C_{10}H_{11})_2$ **Sb** O	Diamylantimonoxyd

Bemerkenswerther Weise verwandelt sich das Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd) durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nicht, wie man erwarten sollte, in eine dreibasische Säure: 3 HO . $(C_2H_3)_2$ **As** O_3, sondern in die einbasische Kakodylsäure: HO . $(C_2H_3)_2$ [**AsO_2**] O. Es treten hier also diese beiden Sauerstoffatome in das Radical ein, und es steht demnach die Kakodylsäure zur dreibasischen Arsensäure in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die einbasische Essigsäure zur zweibasischen Kohlensäure:

$$\underbrace{2\,HO\,.\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O_2}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{3\,HO\,.\,[\mathbf{AsO_2}]\,O_3}_{\text{Arsensäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Essigsäure}} \qquad \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)_2\,[\mathbf{AsO_2}]\,O}_{\text{Kakodylsäure}}$$

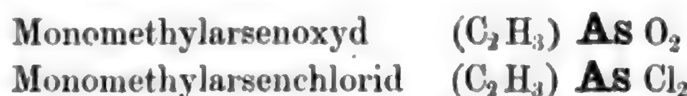
Es lässt sich voraussagen, dass der noch zu entdeckende Körper: $HO\,.\,\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\,\mathbf{As}\,O$, das Dimethylarseniumoxydhydrat, durch Oxydation in Kakodylsäure sich verwandeln wird, gleichwie der in gewisser Weise ähnlich constituirte Alkohol Essigsäure erzeugt:



$$\underbrace{HO\,.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C_2}\,O}_{\text{Alkohol}} + 4\,O = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{HO\,.\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{As}\,O}_{\text{Dimethylarsenium-oxydhydrat}} + 4\,O = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)_2\,[\mathbf{AsO_2}]\,O}_{\text{Kakodylsäure}} + 2\,HO$$

Die unlängst von Baeyer entdeckten Verbindungen des zweiatomigen Monomethylarsens lassen sich auf die noch unbekannte zweibasische arsenige Säure: $[\mathbf{AsO}]\,O_2$ beziehen, deren intraradicales Sauerstoffatom durch ein Atom Methyl ersetzt ist, oder auch als Abkömmling der ebenfalls noch hypothetischen dreibasischen Säure: $\mathbf{As}\,O_3$ betrachten, zu der sie dann in ähnlicher Beziehung stehen würden, wie die zweibasische Hydrophosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure:



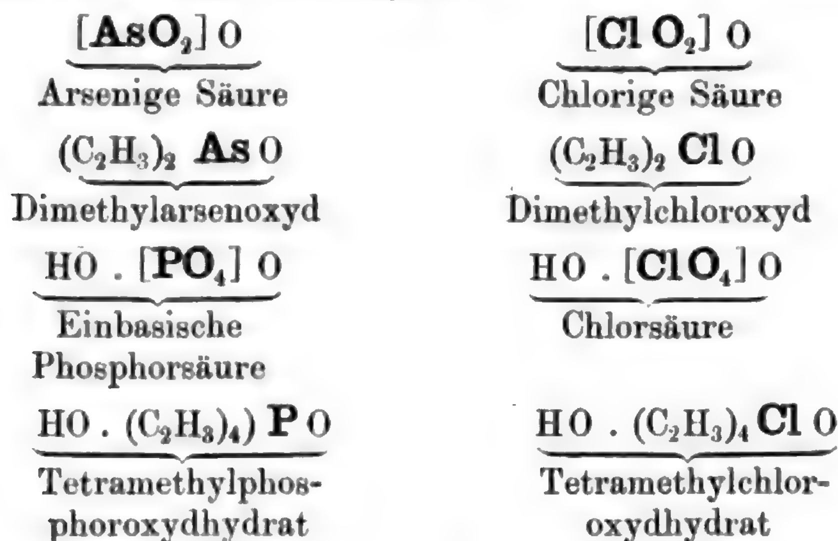
Monomethylarsenoxyd	$(C_2H_3)\,\mathbf{As}\,O_2$
Monomethylarsenchlorid	$(C_2H_3)\,\mathbf{As}\,Cl_2$

Die zweibasische Monomethylarsensäure derivirt augenscheinlich von der dreibasischen Arsensäure; sie ist zweibasisch, weil sie eins der drei extraradicalen Sauerstoffatome der Arsensäure durch ein heterogenes positives Element ersetzt enthält:



Arsensäure	$3\,HO\,.\,[\mathbf{AsO_2}]\,O_3$
Monomethylarsensäure	$2\,HO\,.\,(C_2H_3)\,[\mathbf{AsO_2}]\,O_2$

Organische Körper, die von den unorganischen Verbindungen (den Oxyden) der Haloïde deriviren, sind noch keine bekannt, doch werden mit der Zeit gewiss auch solche Abkömmlinge z. B. der chlorigen Säure oder Chlorsäure entdeckt werden, die zu diesen bezüglich ihrer Zusammensetzungsweise sich verhalten, wie das Dimethylarsenoxyd zur arsenigen Säure und das Tetramethylphosphoroxydhydrat zum Phosphorsäurehydrat:



$[\mathbf{AsO_2}]\,O$ Arsenige Säure	$[\mathbf{Cl\,O_2}]\,O$ Chlorige Säure
$(C_2H_3)_2\,\mathbf{As}\,O$ Dimethylarsenoxyd	$(C_2H_3)_2\,\mathbf{Cl}\,O$ Dimethylchloroxyd
$HO\,.\,[\mathbf{PO_4}]\,O$ Einbasische Phosphorsäure	$HO\,.\,[\mathbf{ClO_4}]\,O$ Chlorsäure
$HO\,.\,(C_2H_3)_4)\,\mathbf{P}\,O$ Tetramethylphosphoroxydhydrat	$HO\,.\,(C_2H_3)_4\,\mathbf{Cl}\,O$ Tetramethylchloroxydhydrat

In gleicher Weise bleiben auch die organischen Abkömmlinge der unorganischen Bor- und Siliciumverbindungen noch zu entdeken[1]).

[1]) Dieselben sind inzwischen entdeckt. H. K. (1865).

Die organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, stehen ebenso wie obige Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. im genauesten natürlichen Zusammenhange mit den unorganischen Metalloxyden, Chloriden u. s. w. und sind aus diesen meist auch durch directe Substitution entstanden. Es deriviren

die Verbindungen	von dem Typus:
(C_4H_5) **K**	K O
(C_4H_5) **Na**	Na O
(C_4H_5) **Zn**	Zn O
$(C_4H_5)_3$ **Bi**	Bi O_3
(C_4H_5) **Bi**O_2	Bi O_3
$(C_4H_5)_2$ **Pb**	Pb O_2
$(C_4H_5)_3$ **Pb**$_2$ O	Pb_2O_4
(C_4H_5) **Hg**	Hg O
(C_4H_5) **Hg**$_2$ O	Hg_2O_2
$(C_4H_5)_2$ **Sn**	Sn O_2
(C_4H_5) **Sn**O	Sn O_2
u. s. w.	u. s. w.

Indem wir so alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen einfachsten Stammradicals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmälig und sicher zur richtigen Erkenntniss von der Zusammensetzungsweise auch der complicirtesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wo hingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen: Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, bloss zu einem todten Schematismus geführt haben.

Marburg, den 27. September 1859.

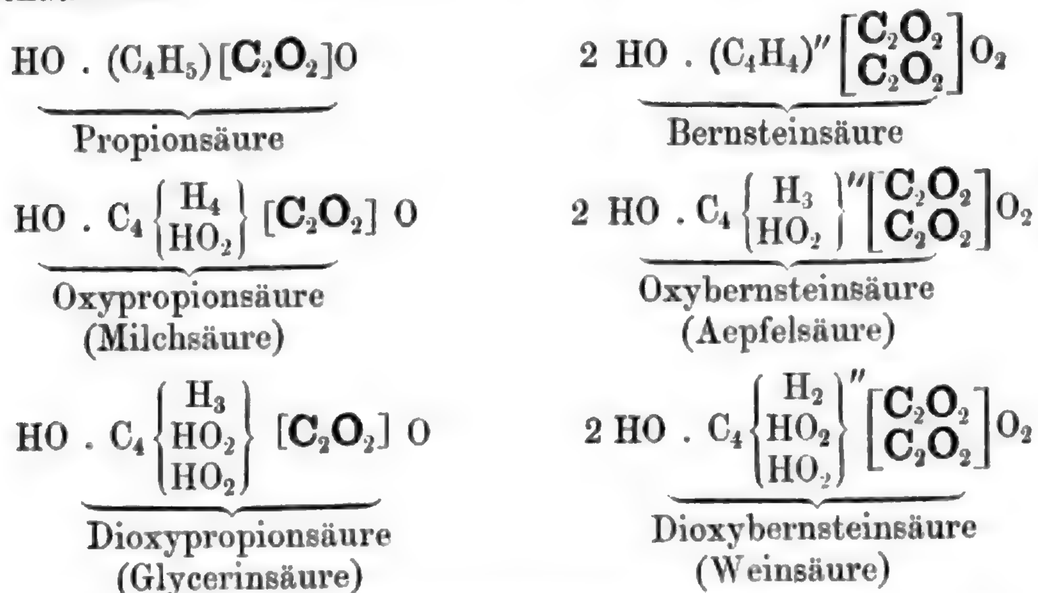
XIV.

Ueber die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure;

von Rudolph Schmitt,
Assistent am chemischen Laboratorium.

(Annalen der Chemie, Bd. 114, S. 106; 1860.)

Wenn man nach Kolbe (s. oben S. 129) die Bernsteinsäure als ein Derivat von 2 Atomen Kohlensäure betrachtet, in welcher zwei von den vier ausser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch das zweiatomige Aethylen vertreten sind, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Aepfelsäure und Weinsäure, die sich bei gleicher Sättigungscapacität nur durch den Mehrgehalt von 2 resp. 4 Sauerstoffatomen von der Bernsteinsäure unterscheiden, zu derselben in gleicher Beziehung stehen, wie die Milchsäure und Glycerinsäure zu der von einem Atom Kohlensäure derivirenden Propionsäure; d. h. dass die Aepfelsäure Oxybernsteinsäure und die Weinsäure Dioxybernsteinsäure sei, wie die folgenden Formeln veranschaulichen:



$$HO \, . \, (C_4H_5)[C_2O_2]O$$
Propionsäure

$$2\,HO \, . \, (C_4H_4)''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}O_2$$
Bernsteinsäure

$$HO \, . \, C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$
Oxypropionsäure (Milchsäure)

$$2\,HO \, . \, C_4\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}O_2$$
Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure)

$$HO \, . \, C_4\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$
Dioxypropionsäure (Glycerinsäure)

$$2\,HO \, . \, C_4\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}''\begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix}O_2$$
Dioxybernsteinsäure (Weinsäure)

Von dieser Betrachtungsweise ausgehend habe ich vielfache Versuche angestellt, der Weinsäure vier und der Aepfelsäure zwei Atome Sauerstoff zu entziehen und so dieselben durch einen einfachen Re-

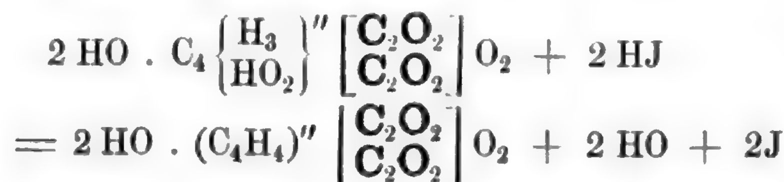
ductionsprocess direct in Bernsteinsäure zu verwandeln. Diese Umwandlung ist mir nun schliesslich mittelst desselben Agens, wodurch Lautemann (s. oben S. 87) die Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat, nämlich durch Jodwasserstoffsäure, vollkommen gelungen.

Besonders leicht geht dieselbe bei der Aepfelsäure vor sich. Sättigt man nämlich sehr concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure mit reiner Aepfelsäure und erhitzt die Mischung in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 6 bis 8 Stunden lang im Oelbade auf 130° C., so enthält die intensiv dunkel gefärbte Flüssigkeit eine grosse Menge ausgeschiedenes Jod, und bei dem Erkalten bekleiden sich die Wände der Röhre mit einer Menge von Krystallen. Beim nachherigen Oeffnen derselben findet keine bemerkbare Gasentwicklung statt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Jod verunreinigte Bernsteinsäure. Dieselben wurden abfiltrirt, darauf in einer Retorte mit Wasser so lange gekocht, bis keine Joddämpfe mehr fortgingen und die Flüssigkeit farblos geworden war, und diese schliesslich im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde durch Auswaschen mit wenig kaltem Aether auf einem bedeckten Filter vom letzten Rest Jod vollständig befreit und die ungelöst gebliebene weisse krystallinische Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Form und das chemische Verhalten dieser Krystalle stimmen mit der Bernsteinsäure völlig überein. In einer Röhre erhitzt sublimiren sie vollständig und die Dämpfe reizen stark zum Husten. Die neutrale Ammoniakverbindung erzeugt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von der Farbe des bernsteinsauren Eisenoxyds. Ihr Schmelzpunkt liegt genau bei 180° C. Bei der Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

0,4405 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,657 Grm. Kohlensäure und 0,2061 Grm. Wasser = 40,6 Proc. Kohlenstoff und 5,1 Proc. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	40,7	40,6
H_6	6	5,1	5,1
O_8	64	54,2	—
	118	100,0	

Diese Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$2\,HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + 2\,HJ$$
$$= 2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + 2\,HO + 2\,J$$

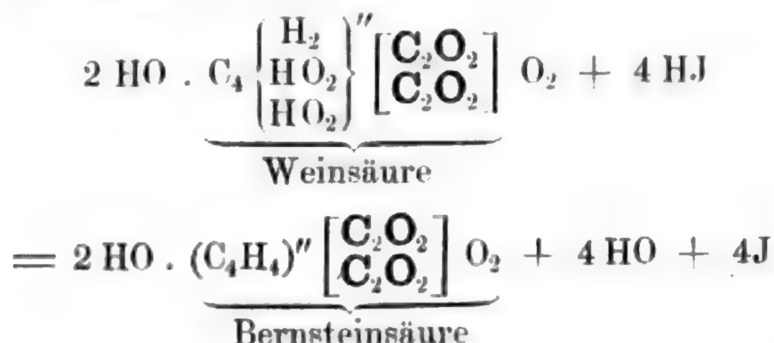
Bei der Umwandlung der Weinsäure in Bernsteinsäure ist darauf zu achten, dass die in einer starken Glasröhre hermetisch eingeschlossene, mit Jodwasserstoff gesättigte, wässerige Säurelösung im Oelbade 6 bis 8 Stunden nicht stärker als bis auf 120° erhitzt wird, da sich bei höherer Temperatur eine so grosse Menge gasförmiger, secundärer Producte bilden, dass dadurch die Röhre unfehlbar unter heftiger Explosion zertrümmert wird. Da die Weinsäure in Wasser viel schwerer löslich ist, als die Aepfelsäure, so krystallisirt die aus der Weinsäurelösung gebildete Bernsteinsäure nicht wie im vorigen Fall beim Erkalten der erhitzten Flüssigkeit aus, und man muss daher den ganzen Inhalt der Röhre, in welcher sich auch viel Jod ausgeschieden hat, unter Zusatz von viel Wasser und unter Erneuerung desselben sehr lange in einer Retorte kochen, bis alles Jod und die unzersetzte Jodwasserstoffsäure entfernt sind. Ich habe zuletzt die beinahe farblose Lösung im Wasserbad zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand den letzten Rest Jod, wie bei der Aepfelsäure, durch Aether entfernt. Die so dargestellte Bernsteinsäure muss durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Aether von noch beigemengter Weinsäure befreit werden, von welcher letzteren Aether nur sehr wenig löst.

Die zu der Analyse benutzte Menge der so gewonnenen Säure, die alle Eigenschaften der Bernsteinsäure besitzt, war aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet.

0,1735 Grm. Substanz, wie oben verbrannt, gaben 0,259 Kohlenoxyd und 0,0805 Grm. Wasser = 40,7 Proc. Kohlenstoff und 5,2 Proc. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	40,7	40,7
H_6	6	5,1	5,2
O_8	64	54,2	—
	118	100,0	

Diese Reduction der Weinsäure zu Bernsteinsäure findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

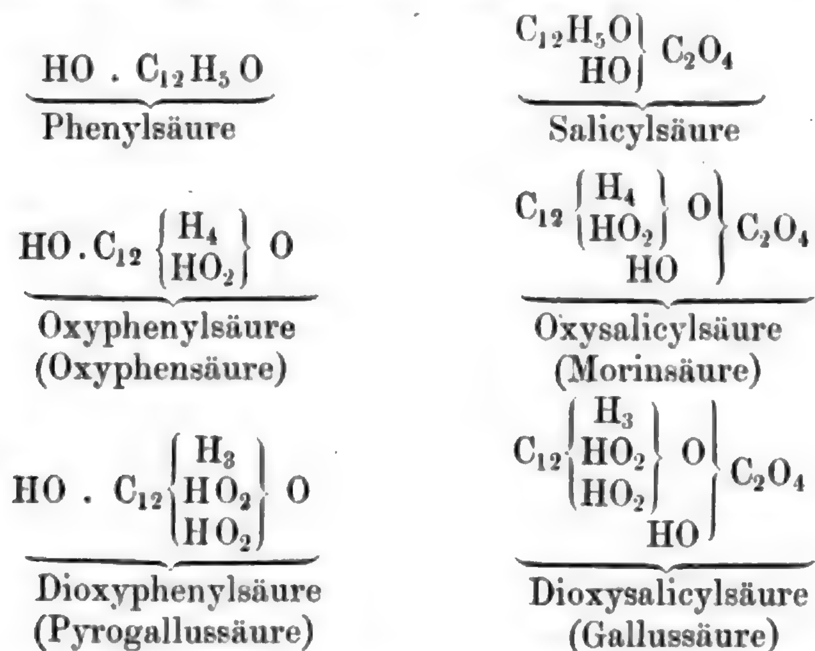


$$\underbrace{2\,HO \,.\, C_4\left\{\begin{matrix} H_2 \\ HO_2 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Weinsäure}} + 4\,HJ$$

$$= \underbrace{2\,HO \,.\, (C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4\,HO + 4J$$

Wenn man erwägt, dass obige Umwandlung der Aepfelsäure und Weinsäure in die Bernsteinsäure unter denselben Verhältnissen und durch das nämliche Agens erfolgt, wodurch die Oxypropionsäure zu Propionsäure wird, so gewinnt dadurch meines Erachtens die Annahme einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, dass jene eben solche Derivate der Bernsteinsäure seien, wie die Milchsäure als Abkömmling der Propionsäure erkannt ist, und somit bestätigen meine Versuche die S. 131 von Kolbe in gleichem Sinne ausgesprochene Vermuthung.

Es möge hier noch bemerkt werden, dass ganz ähnliche Beziehungen, wie ich bei der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure nachgewiesen habe, wahrscheinlich auch einerseits zwischen der Salicylsäure, Morinsäure und Gallussäure und andererseits zwischen der Phenylsäure, Oxyphensäure und Pyrogallussäure bestehen, in dem Sinne, wie folgende Formeln aussprechen:



Schon die mehrfache auffallende Aehnlichkeit, welche die drei Glieder jeder dieser beiden Reihen unter sich, sowohl in den Eigenschaften, wie auch in dem chemischen Verhalten zeigen, macht es mehr als wahrscheinlich, dass sie näher mit einander verwandt sind, als man bislang vermuthet hat. Die durch obige Formeln ausgedrückte Betrachtungsweise bringt sie, wie mir scheint, in die einfachste Verbindung mit einander. Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, das Bestehen dieses Zusammenhanges experimentell zu constatiren.

Marburg, den 10. März 1860.

XV.

Untersuchungen über die Constitution und Basicität der Salicylsäure;

von H. Kolbe und E. Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 115, S. 156; 1860.)

Seitdem Piria gefunden hat, dass in dem Salicylsäurehydrat zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome eines Metalls ersetzt werden können, gilt die Salicylsäure fast allgemein für eine zweibasische Säure, und denjenigen Chemikern, welche die Milchsäure und die verwandten Verbindungen durchaus als zweibasische Säuren betrachtet wissen wollen, da andere Beweise fehlen, als Hauptargument für diese Ansicht. Da wir es durch die Versuche, welche im hiesigen Latoratorium unlängst über die Milchsäure angestellt sind (vergl. S. 37, 46, 87, 91 und 98), für vollkommen erwiesen erachten, dass diese Säure nicht zweibasisch, sondern einbasisch ist, so unternahmen wir es, auch die Frage nach der Basicität der der Milchsäure augenscheinlich sehr ähnlichen Salicylsäure einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Dieser Gegenstand erschien uns um so mehr von Wichtigkeit, als sich im Verlaufe unserer Versuche ergab, dass die Salicylsäure, wenn sie wirklich zweibasisch wäre, in directen Widerspruch mit denjenigen Principien treten würde (vergl. S. 117), welche der eine von uns kürzlich über die Beziehungen der organischen zu den unorganischen Verbindungen und über die Sättigungscapacität der Säuren und Basen ausführlich dargelegt hat. Dieser Betrachtungsweise gemäss derivirt die Salicylsäure, wie die verwandte Benzoësäure und die Mehrzahl der organischen Säuren, von der Kohlensäure $[C_2 O_2] O_2$, und muss, wenn sie zweibasisch ist, gerade wie die Kohlensäure selbst, zwei extraradicale Sauerstoffatome enthalten. Sie lässt sich dann aber zur Zusammensetzung der Kohlensäure nur dadurch in Beziehung bringen, dass man annimmt, sie enthalte die beiden intraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure durch das zweiatomige Radical: $(C_{12}H_4O_2)''$ substituirt, etwa wie die Formel: $2HO.[C_2(C_{12}H_4O_2)''] O_2$

ausdrückt. Mit dieser Annahme steht nun aber ausser anderen Thatsachen besonders die von uns beobachtete directe Bildungsweise der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure im schroffsten Widerspruch, so dass wir sie als völlig unhaltbar augenblicklich wieder haben fallen lassen.

Um wo möglich den Schlüssel zur Lösung dieser mancherlei Widersprüche zu finden, begannen wir damit, das von Piria entdeckte, zwei Atome Baryum enthaltende Barytsalz der Salicylsäure (nach Piria: 2 BaO . $C_{14}H_4O_4$ + 4 HO) zu untersuchen. Wir fanden, wie zu erwarten stand, die Angabe, dass dasselbe bei 140° C. vier Atome Wasser verliert, vollkommen richtig, und beobachteten sogar, dass diese Menge Wasser schon bei 100° C. fortgeht, wenn man das Salz in einem Exsiccator über Aetzkalk längere Zeit im Wasserbade stehen lässt.

Seine Eigenschaft, durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt so leicht zersetzt zu werden, liess uns zunächst vermuthen, dass es im eigentlichsten Sinne des Wortes ein basisches Salz sei, und dass die wasserhaltige Verbindung nach der Formel: BaO . $C_{14}H_5O_5$ + BaO . HO + 2 HO zusammengesetzt sein möchte. Wir stellten uns vor, dass, wenn dieses Salz beim Erhitzen vier Atome Wasser verliert, dabei zwei Wasseratome aus den Bestandtheilen der Säure gebildet werden möchten, gleichwie unter ähnlichen Verhältnissen die Citronsäure in Aconitsäure übergeht. Das so gebildete Salz würde dann zusammengesetzt sein, wie die Formel: BaO . $C_{14}H_3O_3$ + BaO . HO ausspricht. Es ist klar, dass wenn es gelänge, aus diesem entwässerten Salze die Säure: HO . $C_{14}H_3O_3$ [1]) abzuscheiden, damit ein kräftiges Argument für jene Annahme gewonnen sein würde.

Wir haben deshalb das fein zertheilte, frisch entwässerte Salz bei möglichstem Abschluss der Luft in Aether suspendirt, in diesen unter Erhitzen trockne schweflige Säure eingeleitet, und hernach die klar abfiltrirte ätherische Flüssigkeit rasch verdunstet. Dieselbe hinterliess nur einen geringen Rückstand, der sich als Salicylsäure erwies, welche offenbar durch kleine Mengen während der Operationen hinzugetretener Feuchtigkeit regenerirt ist.

Dieses negative Resultat bewies uns deutlich genug, dass unsere Voraussetzungen unrichtig waren, und bestimmte uns, keine weiteren

---

[1]) Diese Säure scheint wirklich zu existiren, und in der von Gerhardt Salicylid genannten Verbindung: $C_{14}H_4O_4$, im wasserfreien Zustande mit wasserfreier Salicylsäure verbunden, enthalten zu sein.

Versuche in dieser Richtung anzustellen. Gleichwohl erachten wir es, besonders auf Grund nachstehender Erwägungen, für zweifellos, dass die Salicylsäure eine einbasische Säure ist.

Schon bei oberflächlicher Vergleichung der Salicylsäure mit anderen wirklich zweibasischen Säuren offenbaren sich höchst auffallende Anomalien. Von allen bekannten Aethersäuren, welcher Körperclasse das Gaultheriaöl zuzuzählen sein würde, wenn die Salicylsäure eine zweibasische Säure wäre, besitzt keine einzige solche Eigenschaften, wie jenes Oel. Keine ist, wie dieses, in Wasser unlöslich, keine unverändert und bei constanter Siedetemperatur destillirbar, keine besitzt den Geruch der ätherischen Oele. Im Gegentheil hat das Gaultheriaöl alle Eigenschaften der neutralen zusammengesetzten Aetherarten, wenn man allein von seiner Fähigkeit absieht, sich mit starken Basen zu Salzen zu verbinden, wobei übrigens nicht zu übersehen ist, dass es nicht einmal aus kochender wässeriger Lösung von kohlensaurem Kali die Kohlensäure auszutreiben vermag, noch überhaupt davon gelöst wird, in welcher Beziehung es wiederum von allen Aethersäuren sich verschieden verhält.

Was ferner die Bildungsweise des salicylsauren Aethyloxyds durch Kochen von Salicylsäure, Alkohol und Schwefelsäure betrifft, so ist dies dasjenige Verfahren, nach welchem wir die neutralen Aether der ein- oder zweibasischen Säure gewinnen. Niemals ist beobachtet, dass unter solchen Verhältnissen eine Aethersäure überdestillirt.

Auch die neutralen Salze der vermeintlich zweibasischen Salicylsäure mit 2 Atomen Metalloxyd verhalten sich anders, als die der wirklichen zweibasischen Säuren. Es giebt keine organische zweibasische Säure, deren neutrale, in Wasser lösliche Salze alkalisch reagiren. Dabei gehört die Salicylsäure keineswegs zu den schwächeren Säuren. Sie übertrifft jedenfalls die Sebacinsäure an Affinität zu den Basen, und doch zeigen ihre Salze mit alkalischer Basis, welche zwei Atome Metall enthalten, stark alkalische Reaction, während die gleichnamigen Verbindungen der Sebacinsäure und anderer organischer zweibasischer Säuren völlig neutral sich verhalten.

Beachtenswerth für die Frage nach der Basicität der Salicylsäure ist auch der Umstand, dass von dieser Säure noch kein Diamid bekannt ist, welches, ihre zweibasische Natur vorausgesetzt, nach der Formel: $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_4)''\\ H_4\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_2$ zusammengesetzt sein müsste, während alle zweibasische Säuren gerade in die betreffenden Diamide so leicht überzuführen sind.

Jene Erwägungen dürfen allein schon schwer genug in die Wagschale fallen, um die Vorstellung von der zweibasischen Natur der Salicylsäure, welche sich noch dazu nur auf eine einzige Thatsache stützt, als unhaltbar zu verwerfen, und nach einer anderen Erklärung für diese eine Beobachtung zu suchen. Es kommen aber noch zwei andere Momente hinzu, welche auch die letzten Zweifel an der Monobasicität der Salicylsäure beseitigen müssen.

Bei der Frage nach der Basicität der Salicylsäure verdient der Umstand die grösste Beachtung, dass die Säure zum Salicylwasserstoff und dem Saligenin in der nämlichen Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Benzoëaldehyd und dem Benzoëalkohol. Nur einbasische Säuren aber haben zugehörende Aldehyde und Alkohole, und darum muss auch die Salicylsäure einbasisch sein, es wäre denn, dass aus dem Saligenin und dem Salicylwasserstoff zunächst eine mit der Salicylsäure isomere einbasische Säure erzeugt würde, die durch moleculare Umsetzung der Bestandtheile in Salicylsäure überginge. Wir haben auch diese Möglichkeit in Betracht gezogen, und genau die Producte untersucht, welche aus jenen beiden Verbindungen unter dem Einfluss verschiedener Oxydationsmittel entstehen, aber nie eine andere Säure als Salicylsäure auffinden können. — Die Versuche einiger Chemiker, auch für zweibasische Säuren Alkohole und Aldehyde nachzuweisen, z. B. das Aethylenoxydhydrat als Alkohol und das Glyoxal als Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure zur Geltung zu bringen, sind unwissenschaftliche Spielereien, die hier keine Berücksichtigung verdienen [1]).

Ein weiteres Hauptargument für die Monobasicität der Salicylsäure giebt schliesslich ihr Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor ab. Als zweibasische Säure müsste sie nach Analogie anderer zweibasischer Säuren ein Dichlorid liefern von der Zusammensetzung: $C_{14}H_4O_2Cl_2$. Wirklich gewinnt man eine Verbindung von dieser Zusammensetzung in reichlicher Menge durch Destillation von Fünffach-Chlorphosphor mit trocknem salicylsaurem Natron. Aber dieses Dichlorid unterscheidet sich von den wahren Dichloriden der zweibasischen Säuren wesentlich dadurch, dass es in Berührung mit Wasser, und selbst durch Kochen mit Kalilauge, nicht wieder Salicylsäure erzeugt, sondern nur eins der beiden Chloratome gegen

---

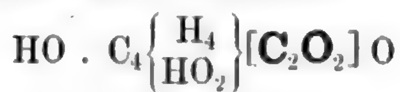
[1]) Obiger Satz ist mehrfach missverstanden worden. Ich bin weit entfernt, principiell zu bezweifeln, dass auch die zweibasischen Säuren ihre Aldehyde und Alkohole haben; jenes Urtheil bezieht sich zunächst nur auf die erfolglosen Bemühungen, das Aethylenoxydhydrat und Glyoxal zum Alkohol resp. Aldehyd der Oxalsäure zu stempeln. *H. K.* (1865.)

Sauerstoff austauscht, und in die chlorhaltige Säure übergeht, welche auf Grund ihrer empirischen Zusammensetzung eine Zeitlang für Chlorbenzoësäure galt.

Offenbar sind die beiden Chloratome in diesem Chlorid nicht gleichwerthig. Die Festigkeit, womit in der daraus hervorgehenden chlorhaltigen Säure das Chloratom gebunden ist, beweist deutlich genug, dass es einen Bestandtheil des Radicals ausmacht, und lässt vermuthen, dass es darin in ähnlicher Verbindungsweise enthalten ist, wie das Chloratom in der unter gleichen Verhältnissen aus der Milchsäure hervorgehenden Chlorpropionsäure.

Diese Wahrnehmung gab uns zuerst einen Fingerzeig für die, wie wir glauben, richtige Beurtheilung der Frage nach der chemischen Constitution der Salicylsäure. Zuvor sei noch bemerkt, dass auch die früher über die Natur der Salicylsäure von uns bevorzugte Ansicht, welche sich einerseits auf ihre Zerlegbarkeit in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure, und andererseits auf ihre Regeneration aus diesen beiden Verbindungen stützt, bei umsichtigerer Beurtheilung nicht Stand hält. Es sind besonders die vorhin berührten Beziehungen der Salicylsäure zu ihrem Aldehyd und Alkohol, welche nicht gestatten, sie als Phenyloxydkohlensäure: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_2O_4$ zu betrachten.

Eben diese Beziehungen waren es auch, denen wir bei der Frage nach der Constitution der Salicylsäure das grösste Gewicht glaubten beilegen zu müssen, und wir erlangten hierdurch zuerst die Gewissheit, dass die Salicylsäure eine der Milchsäure ganz ähnliche Zusammensetzung habe, in dem Sinne nämlich, wie wir letztere als einbasisches Derivat der Kohlensäure betrachten, und wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:



Oxyäthylkohlensäure
(Milchsäure)



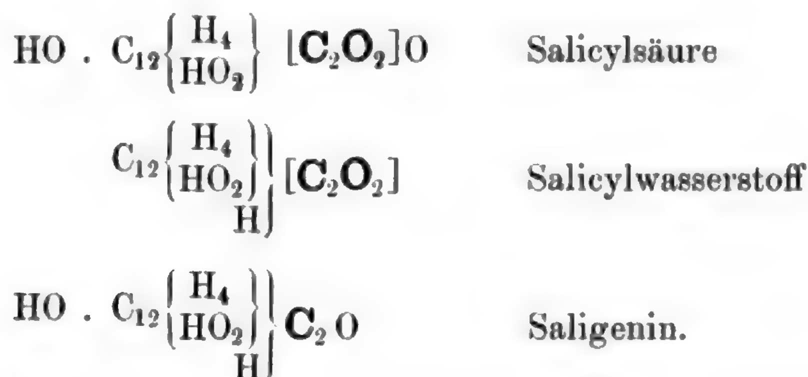
Oxyphenylkohlensäure
(Salicylsäure)

Dieser Vorstellung erwächst freilich, abgesehen von der vermeintlichen Dibasicität der Salicylsäure, eine Schwierigkeit aus dem Umstande, dass nun die Salicylsäure mit der isomeren Oxybenzoësäure gleich constituirt erscheint. Wir waren jedoch im Voraus überzeugt, dass, wenn jene Betrachtungsweise die richtige ist, auch diese Schwierigkeit ihre Lösung finden würde, und wir glauben, diese Lösung gefunden zu haben.

Wir prüften zunächst, in welche Stellung die zahlreichen mit

der Salicylsäure im genetischen Zusammenhange stehenden Verbindungen zu ihr treten, wenn man sie als Oxyphenylkohlensäure auffasst.

Den Grundsätzen gemäss, welche unlängst der eine von uns über den Zusammenhang der organischen Verbindungen mit den unorganischen, und insbesondere über die Beziehungen der Alkohole, Aldehyde und ihrer Säuren zur Kohlensäure, dargelegt hat, gestalten sich diese Beziehungen für die in Rede stehenden Verbindungen, wie folgende Formeln aussprechen:



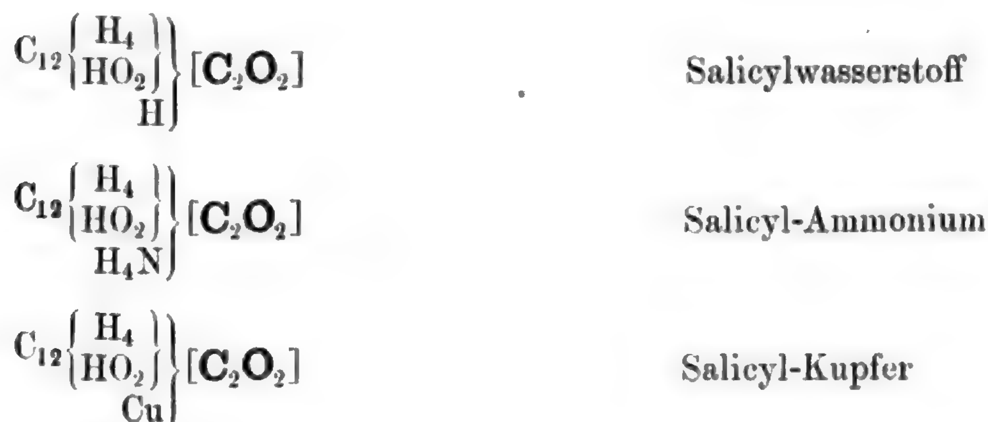
$$HO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]O \qquad \text{Salicylsäure}$$

$$C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} \atop H \; [\mathbf{C_2O_2}] \qquad \text{Salicylwasserstoff}$$

$$HO \, . \, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} \atop H \; \mathbf{C_2}\,O \qquad \text{Saligenin.}$$

Das Phenylradical unterscheidet sich von den eigentlichen Alkoholradicalen in bemerkenswerther Weise dadurch, dass es einen viel stärkeren negativen Charakter besitzt, was sich besonders deutlich im Phenyloxydhydrat offenbart. Diesen Charakter theilt und besitzt vielleicht in noch höherem Grade das Oxyphenyl, und daher kommt es, dass nicht nur die Salicylsäure eine stärkere Säure ist, als die Oxybenzoësäure, sondern dass auch das Salicylsäure-Aldehyd viel stärkere saure Eigenschaften besitzt, als andere Aldehyde.

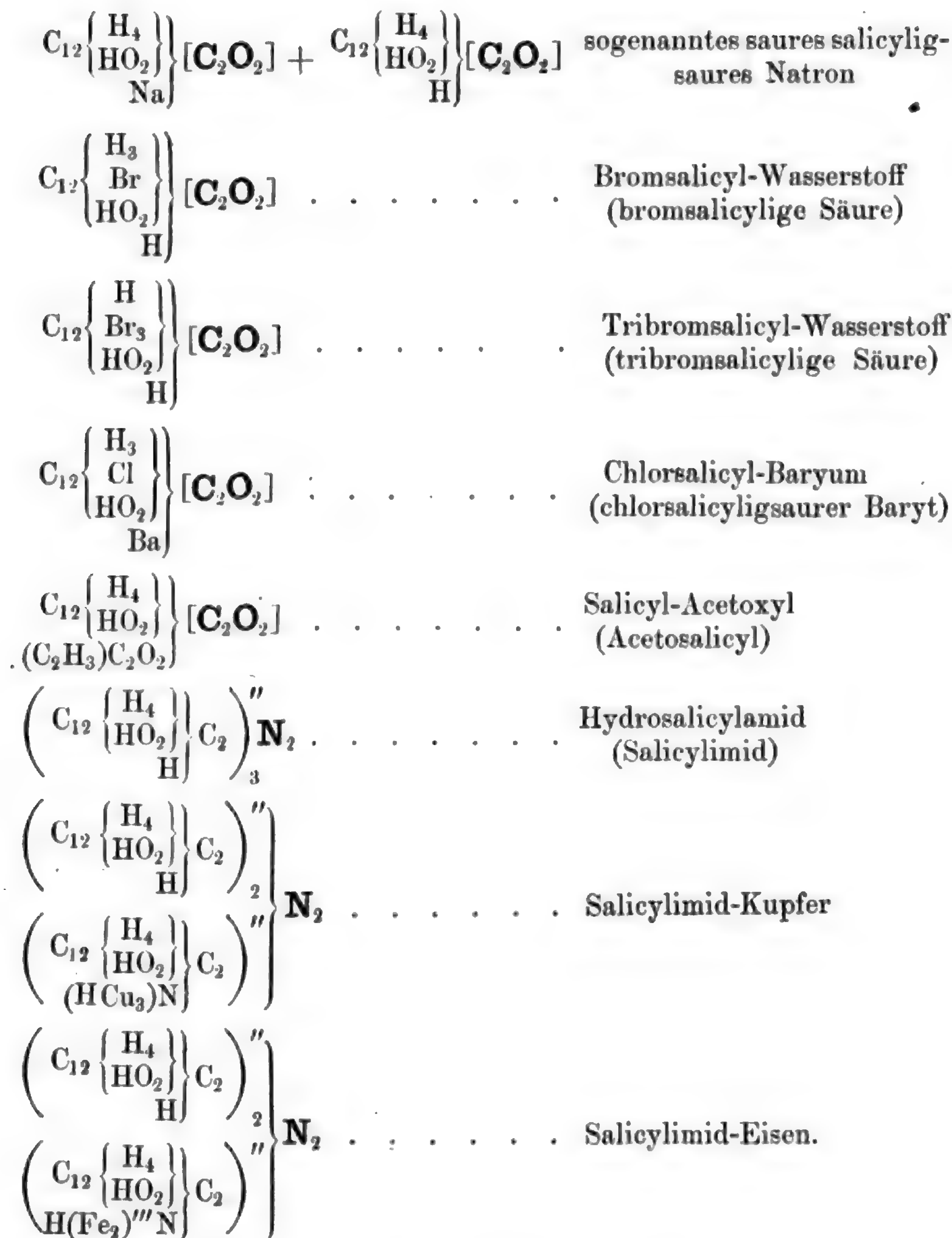
Wir lassen hier anstatt weiterer Erörterungen eine Zusammenstellung der Formeln von einigen der wichtigsten Abkömmlinge des Salicylsäurealdehyds folgen, welche am Kürzesten aussprechen, wie wir ihre Zusammensetzung und ihre Beziehungen zu jenem Aldehyd interpretiren:



$$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}] \qquad \text{Salicylwasserstoff}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right. \\ H_4N \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}] \qquad \text{Salicyl-Ammonium}$$

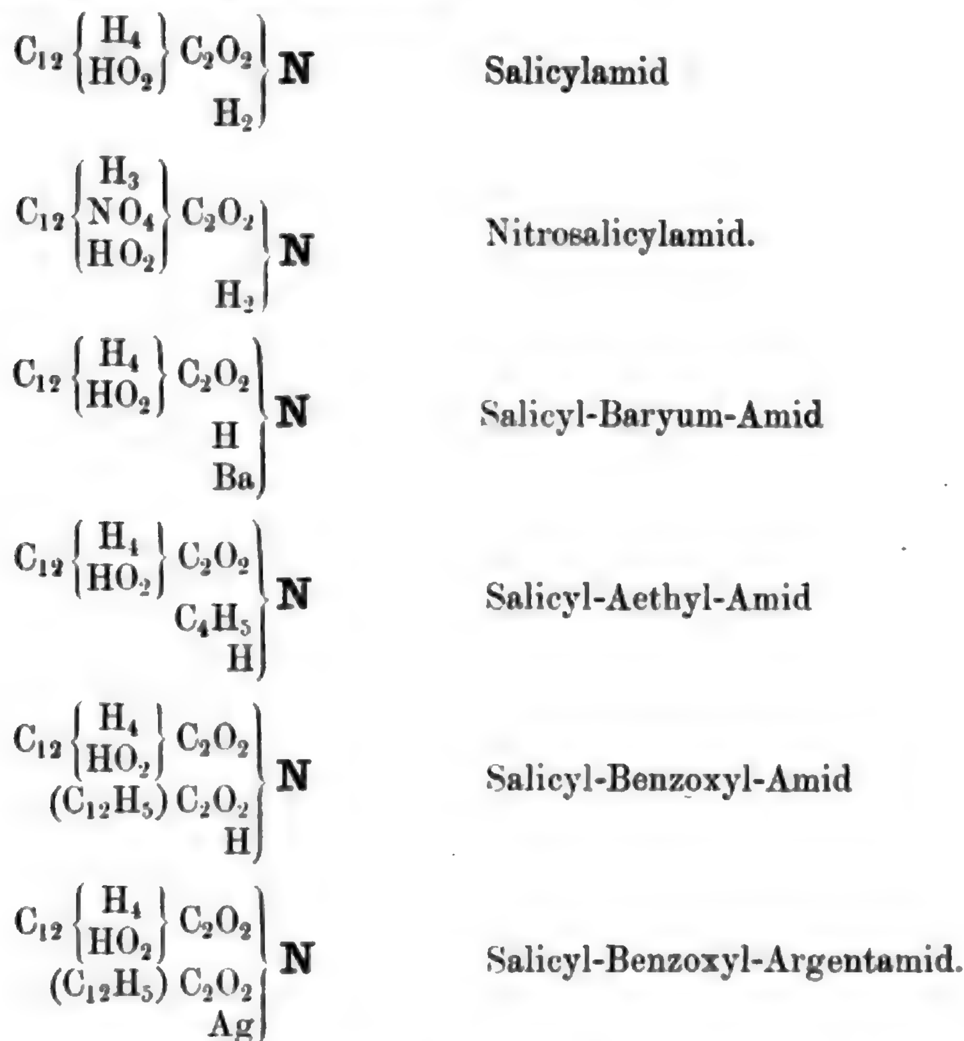
$$\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right. \\ Cu \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}] \qquad \text{Salicyl-Kupfer}$$



Aus obigen Formeln ist ersichtlich, in wie einfache Beziehungen jene Abkömmlinge, welche bislang eins der am schwierigsten zu interpretirenden Capitel der organischen Chemie bildeten, bei obiger Auffassung zu einander gelangen.

Die vermeintliche Salicylaminsäure ist, wie auch ursprünglich angenommen wurde, das Amid des Salicyls; dasselbe verdankt seine ungewöhnlich sauren Eigenschaften wiederum dem negativen Charakter des darin vorhandenen Oxyphenyls. Die Zusammensetzung des Sali-

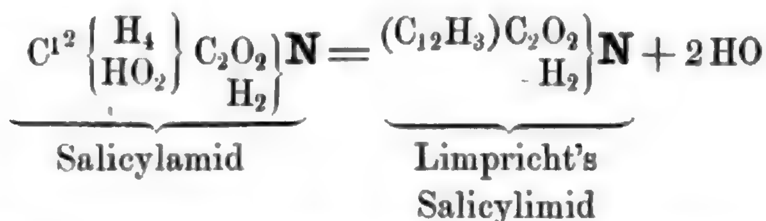
cylamids und davon derivirender Verbindungen wird durch folgende rationelle Formeln veranschaulicht:



In der von Limpricht [1]) Salicylimid genannten Verbindung, welche durch Erhitzen von Salicylamid auf 270° C. gewonnen wird und aus $C_{14}H_5NO_2$ besteht, ist nicht mehr das Salicylradical:



$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$, sondern wahrscheinlich das Radical: $(C_{12}H_3)[\mathbf{C_2O_2}]$ enthalten. Bei seiner Bildung treten aus dem Oxyphenylradical des Salicylamids einfach die Elemente von 2 Atomen Wasser aus:



In gleicher Weise ist das aus dem Salicyl-Benzoxyl-Amid durch

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XCVIII, S. 261.

Erhitzen auf 270° C. hervorgehende Benzoxylsalicylimid Limpricht's nach der Formel:

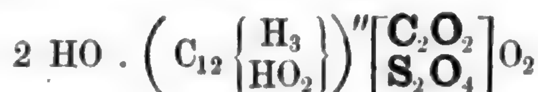


zusammengesetzt zu betrachten. — Jenes sogenannte Salicylimid wird vielleicht das geeignetste Material sein, um den Uebergang der Salicylsäure in die noch unbekannte, wegen ihrer Beziehung zur Salicylsäure interessante Säure: $HO \,.\, (C_{12}H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ zu vermitteln. Denn es steht zu erwarten, dass dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und diese Säure zerfällt:

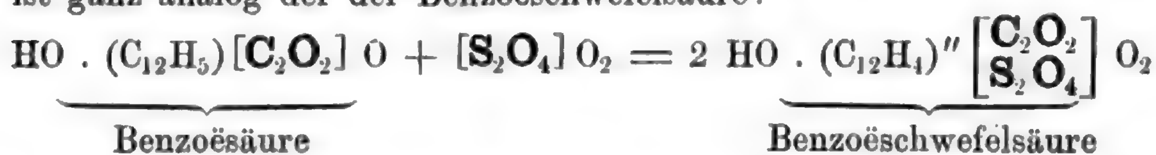
$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_3)\,C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N} + KO\,.\,HO = KO\,.\,(C_{12}H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\,O + H_3N.$$

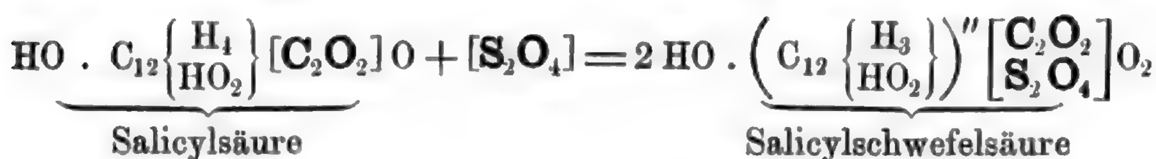
Der eine von uns ist eben mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt.

Sehr einfach gestalten sich bei obiger Auffassung von der Constitution der Salicylsäure ihre Beziehungen zu der Salicylschwefelsäure, welche wir nach der Formel:

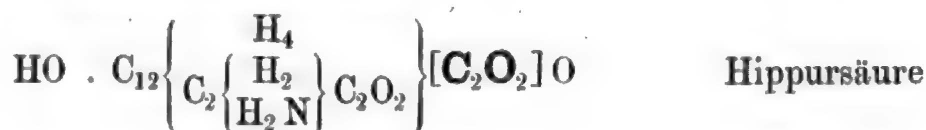


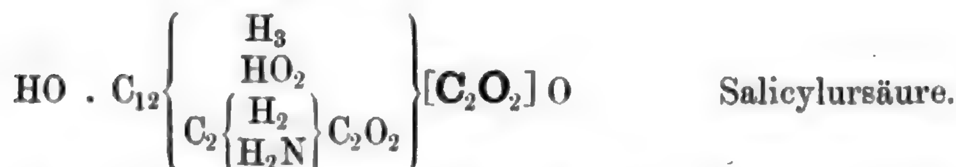
zusammengesetzt betrachten. Ihre Constitution und Bildungsweise ist ganz analog der der Benzoëschwefelsäure:





Auch die Zusammensetzung der Salicylursäure ist der der Hippursäure ganz analog, wenn man die Salicylsäure in obigem Sinne als einbasische Säure auffasst:





Nachdem wir uns durch obige Erwägungen überzeugt hatten, dass, wenn man die Salicylsäure als Oxyphenylkohlensäure auffasst, alle jene Beziehungen sich auf höchst einfache und befriedigende

Weise interpretiren lassen, und dass in ihrem Bereich keine Thatsache vorkommt, welche jener Auffassung irgend welche Schwierigkeit bereitet, gingen wir an die Untersuchung der Frage, wie die Isomerie der dem Anschein nach gleich constituirten Salicylsäure und Oxybenzoësäure zu erklären sei.

Anknüpfend an die von Limpricht und Uslar gemachte Beobachtung [1]), dass die aus der Salicylsäure durch Destillation mit Chlorphosphor und Zersetzung des Products mit Wasser entstehende Säure von der Zusammensetzung: HO . $C_{14}(H_4Cl)O_3$, welche bis dahin als Chlorbenzoësäure galt, nicht identisch ist mit der von ihnen aus dem Sulfobenzoylchlorid dargestellten wirklichen Chlorbenzoësäure, und so im Besitz eines zweiten Beispiels von Isomerie zweier Säuren aus der Salicyl- und Benzoylreihe, kamen wir bei weiterem Nachsinnen über den Grund dieser Isomerie auf den Gedanken, dass dieselbe sich auch bei den primären Säuren wiederfinden müsse, wovon die beiden Chlorbenzoësäuren einerseits, und andererseits die Oxybenzoësäure und Salicylsäure als Abkömmlinge sich darstellen, mit anderen Worten, dass neben der Benzoësäure noch eine andere isomere Säure existiren müsse, beide von der Zusammensetzung: HO . $(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}]$ O.

Es war leicht, sich hierüber Gewissheit zu verschaffen, wenn es gelang, in der von der Salicylsäure abstammenden, mit der eigentlichen Chlorbenzoësäure isomeren Säure das Chloratom durch Wasserstoff zu substituiren.

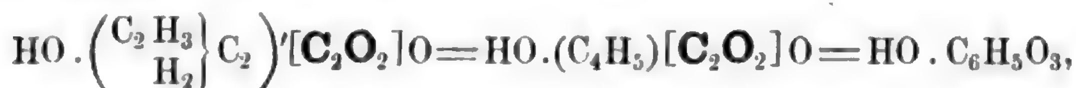
Die in dieser Richtung angestellten Versuche, deren Details sich weiter unten beschrieben finden, haben in der That unsere Vermuthung bestätigt. Die so erhaltene chlorfreie Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die Benzoësäure, besitzt aber zum Theil sehr abweichende Eigenschaften.

Es ist kaum denkbar, dass diese letzte Isomerie in etwas Anderem ihren Grund habe, als in einer Verschiedenheit der in beiden Säuren vorhandenen Radicale: $C_{12}H_5$, eine Annahme, welche umsomehr Berechtigung hat, als es unzweifelhaft feststeht, dass ähnliche isomere Radicale wirklich existiren. Die jedenfalls von verschiedenartiger Constitution herrührende Verschiedenheit der Eigenschaften bei den isomeren Radicalen: $C_{14}H_7$ in dem Tolyloxydhydrat (dem Benzoësäurealkohol) und dem Kresyloxydhydrat, dient hierzu als bester Beleg. Die beiden in Rede stehenden Radicale: $C_{12}H_5$ sind die nächsten Homologe davon.

---

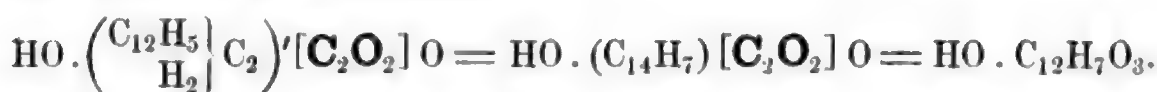
[1]) Annalen der Chemie, Bd. CII, S. 264.

Ohne Frage ist das Radical: $C_{12}H_7$ des Tolyloxydhydrats ein wahres Alkoholradical, da es den Austausch von einem und zwei Atomen Wasserstoff gegen Sauerstoff gestattet und dadurch sein Oxydhydrat zu einem Aldehyd und der zugehörenden Säure werden lässt. Nach den Principien, welche der eine von uns vor Kurzem über die Constitution der Alkoholradicale[1]) (s. S. 121) entwickelt hat, enthalten dieselben sämmtlich zwei Atome Kohlenstoff mit je einem Atom eines dem Wasserstoff analogen Radicals und ausserdem mit zwei selbstständigen Wasserstoffatomen verbunden. In diesem Sinne drücken wir die rationelle Zusammensetzung des Aethyls durch die Formel: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ und die des Tolyls durch die Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ aus. Wir begegnen diesen und anderen einatomigen Alkoholradicalen bekanntlich wieder in den fetten und aromatischen Säuren, so dem Aethyl in der Propionsäure:



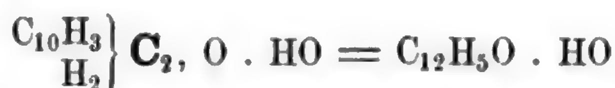
$$HO.\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\right)'[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O = HO.(C_4H_5)[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O = HO.C_6H_5O_3,$$

dem Tolyl in der Toluylsäure:



$$HO.\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2\right)'[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O = HO.(C_{14}H_7)[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]O = HO.C_{12}H_7O_3.$$

Ebenso gewiss wird in der der Toluylsäure wirklich homologen Benzoësäure ein wahres Alkoholradical von der Zusammensetzung $C_{12}H_5 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ existiren, dessen mit dem Phenyloxydhydrat isomerer Alkohol:



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2,\ O\ .\ HO = C_{12}H_5O\ .\ HO$$

noch unbekannt ist. Wir nennen dieses Radical, da es einen Bestandtheil der Benzoësäure bildet, fortan Benzyl, zum Unterschiede von dem isomeren Phenyl des Phenyloxydhydrats.

Die Erfahrung, dass das Kresyloxydhydrat und Phenyloxydhydrat Aldehyde und zugehörende Säuren nicht zu erzeugen vermögen, weshalb sie auch nicht zu den Alkoholen gehören, weist deutlich darauf hin, dass ihren Radicalen die beiden selbstständigen Wasserstoffatome fehlen, welche den Uebergang der Alkohole in Aldehyde und Säuren ermöglichen. Daraus folgt von selbst, dass sie anders constituirt sein, d. h. andere nähere Bestandtheile enthalten müssen. Es ist zur Zeit unmöglich, mit Bestimmtheit zu sagen, welche die

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXIII, S. 304.

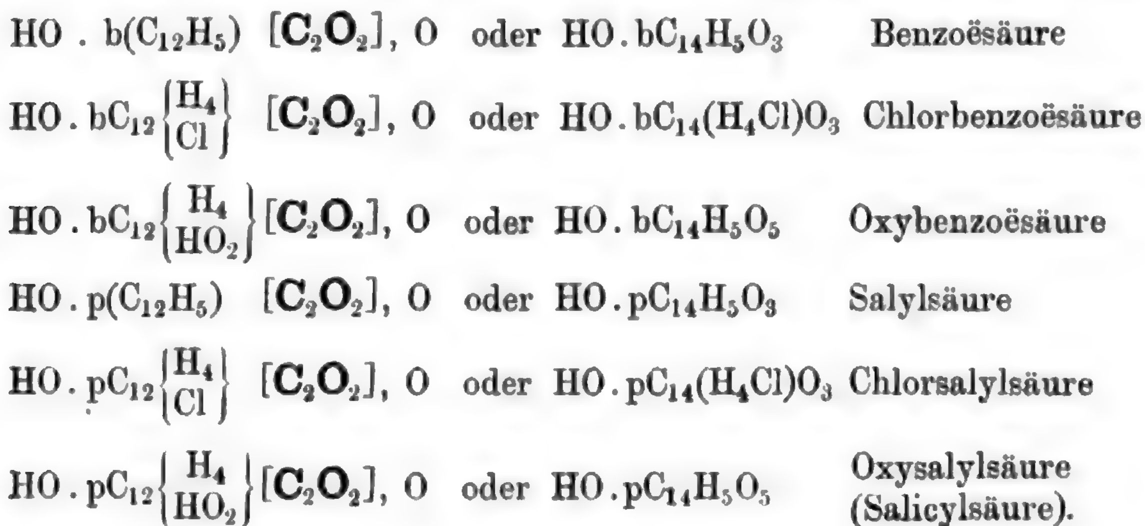
näheren Bestandtheile des Phenyls und Kresyls sind; vielleicht enthalten sie ein dreiatomiges Radical mit C_2 verbunden, und es würde dann die Zusammensetzung des Phenyloxydhydrats und Kresyloxydhydrats durch die Formeln



$$(C_{10}H_5)'''\mathbf{C}_2O \,.\, HO \text{ und } (C_{12}H_7)'''\mathbf{C}_2O \,.\, HO$$

auszudrücken sein. — Für jetzt möge es genügen, die Möglichkeit zu constatiren, dass zwei Radicale von gleicher empirischer Zusammensetzung, ebenso wie andere mit einander isomere chemische Verbindungen verschieden constituirt sein können.

Wenn man in Betracht zieht, in wie naher Beziehung die Salicylsäure zum Phenyloxydhydrat steht, und dass aus ihr durch zwei auf einander folgende einfache Substitutionen die der Benzoësäure isomere Säure hervorgeht, so kann man nicht daran zweifeln, dass diese das eigentliche Phenylradical enthält. Man hat sie daher als Phenylkohlensäure, die chlorhaltige Säure, woraus sie erhalten ist, als Chlorphenylkohlensäure, und die Salicylsäure als Oxyphenylkohlensäure zu betrachten, und kann die isomeren Verbindungen, welche statt des Phenyls das Benzylradical und dessen Abkömmlinge enthalten, als Benzylkohlensäure, Chlorbenzylkohlensäure und Oxybenzylkohlensäure bezeichnen. Es empfiehlt sich jedoch, statt dieser unbequemen Namen für letztere drei Verbindungen die eingebürgerten kürzeren Namen: Benzoësäure, Chlorbenzoësäure und Oxybenzoësäure beizubehalten. In gleicher Weise wollen wir fortan jene Phenylkohlensäure: Salylsäure, die Chlorphenylkohlensäure: Chlorsalylsäure, und die Oxyphenylkohlensäure: Oxysalylsäure oder wie bisher Salicylsäure nennen. Dem Bedürfnisse, auch die Formeln jener isomeren Säurepaare, deren Zahl sich leicht noch vermehren lässt, so zu markiren, dass man sofort erkennt, welcher dieser Säuren die Formel gilt, wird vielleicht am Einfachsten in nachstehender Weise genügt:



$HO \,.\, b(C_{12}H_5)\ [\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.bC_{14}H_5O_3$	Benzoësäure
$HO \,.\, bC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.bC_{14}(H_4Cl)O_3$	Chlorbenzoësäure
$HO \,.\, bC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.bC_{14}H_5O_5$	Oxybenzoësäure
$HO \,.\, p(C_{12}H_5)\ [\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.pC_{14}H_5O_3$	Salylsäure
$HO \,.\, pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.pC_{14}(H_4Cl)O_3$	Chlorsalylsäure
$HO \,.\, pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2], O$	oder	$HO.pC_{14}H_5O_5$	Oxysalylsäure (Salicylsäure).

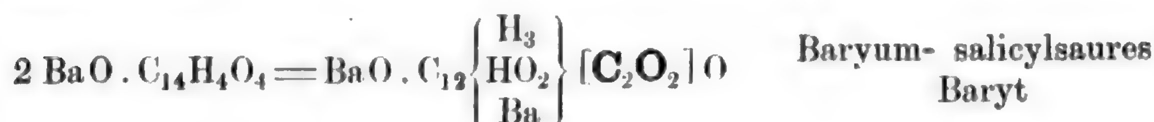
Es bleibt noch übrig zu untersuchen, wie die Zusammensetzung der Piria'schen Salze der Salicylsäure, welche zwei Atome Metall enthalten, und ferner wie die Bildung dieser Säure aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure mit obiger Auffassung ihrer chemischen Constitution in Einklang zu bringen ist.

Wenn man in Erwägung zieht, dass der Wasserstoff nicht nur in den basischen Wasseratomen der Säurehydrate durch Metalle substituirbar ist, sondern dass auch bei anderen Verbindungen, z. B. im Ammoniak, die einzelnen Wasserstoffatome gegen Metalle sich ersetzen lassen, und dass in organischen Radicalen der Austausch des Wasserstoffs sogar gegen solche Körper (die Haloïde, Untersalpetersäure, Amid) leicht zu bewerkstelligen ist, welche demselben viel ferner stehen, als die Metalle, so darf man sich nicht mehr der Vorstellung verschliessen, dass in den Radicalen auch Metalle für Wasserstoff eintreten können.

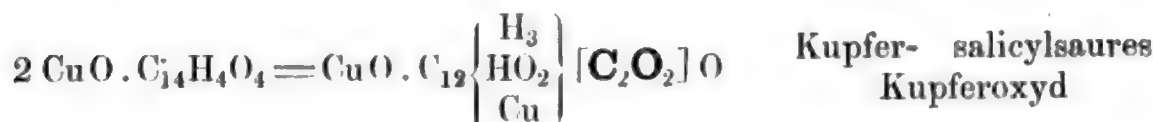
Vor allen Radicalen ist das Phenyl ausgezeichnet einerseits durch grosse Stabilität, andererseits — was dem nicht widerspricht, vielmehr einen Beweis dafür liefert — durch die Leichtigkeit, womit es Substitutionen verschiedener Wasserstoffatome gegen andere Substanzen gestattet; und es lässt sich bei diesen Eigenschaften erwarten, dass wenn überhaupt in organischen Radicalen Wasserstoff durch Metalle substituirbar ist, bei den Phenylverbindungen am Leichtesten solche Substitutionen zu bewerkstelligen sein möchten.

Wir haben nun im Verlaufe unserer Untersuchung die Ueberzeugung gewonnen, dass die Piria'schen Salze der Salicylsäure mit 2 Atomen Metall zu den Verbindungen der eben besprochenen Art gehören, dass sie nämlich als neutrale Salze der einbasischen Salicylsäure aufzufassen sind, welche letztere in ihrem Oxyphenylradical ein Wasserstoffatom gegen ein Atom Metall ausgetauscht hat, wie folgende Formeln veranschaulichen:

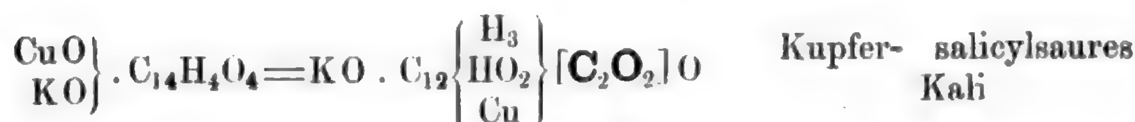
nach Piria:



$$2\,BaO\,.\,C_{14}H_4O_4 = BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Ba\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$$ Baryum- salicylsaures Baryt



$$2\,CuO\,.\,C_{14}H_4O_4 = CuO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$$ Kupfer- salicylsaures Kupferoxyd



$$\left.\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\}.\,C_{14}H_4O_4 = KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$$ Kupfer- salicylsaures Kali

Diesen Salzen der metallhaltigen Salicylsäure reihen sich noch folgende analog zusammengesetzte Verbindungen an:



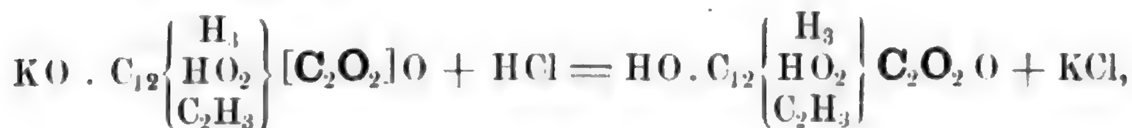
$$KO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$$ Methyl-salicylsaures Kali



$$C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$$ Methyl- salicylsaures Methyloxyd

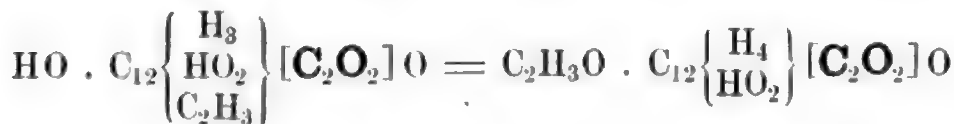
Wir haben versucht, die Methylsalicylsäure aus dem gaultheriasauren Kali durch schwache Säuren unter möglichster Vermeidung von Wärme abzuscheiden, aber statt ihrer immer nur salicylsaures Methyloxyd erhalten. Offenbar kann die Methylsalicylsäure im Hydratzustande nicht bestehen, sondern zerlegt sich im Augenblicke der Ausscheidung sofort in der Art, dass das basische Wasserstoffatom und das im Radical enthaltene Methyl ihre Stellen mit einander vertauschen:

erste Phase:



$$KO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O + HCl = HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}C_2O_2\,O + KCl,$$

zweite Phase:



$$HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O = C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$$

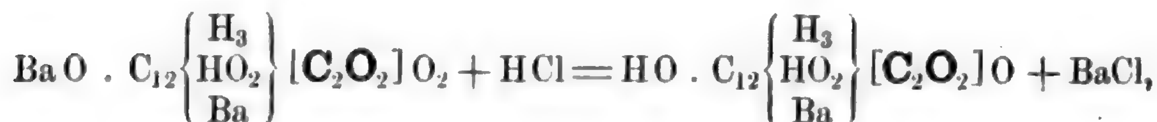
Der umgekehrte Process findet bei der Vereinigung des salicylsauren Methyloxyds mit Kali statt. Indem das Kaliumoxyd die Stelle des Methyloxyds einnimmt, tritt das Methyl unter Wasserbildung in das Radical der Salicylsäure für ein Atom Wasserstoff ein.

Es wäre gewiss einfacher, anzunehmen, wie sogar auch von einigen Chemikern geschieht, dass das Gaultheriaöl jene Methylsalicylsäure sei, und das Methyl im Radical enthalte. Es gehört jedoch wenig Scharfblick dazu, um das Irrige dieser Vorstellung einzusehen. Denn wenn man erwägt, dass diejenigen Derivate der Salicylsäure, welche Chlor und Untersalpetersäure für Wasserstoff substituirt enthalten, in ihren Eigenschaften der Salicylsäure sehr ähnlich sich zeigen, dass aber das Methyl dem Wasserstoff viel näher steht, als die Haloïde und Untersalpetersäure, so ist klar, dass die Salicylsäure, welche Methyl für Wasserstoff substituirt enthält, wenn sie als Hydrat existirte, der primären Säure noch viel ähnlicher sein würde, als die chlorirten und nitrirten Verbindungen. Die Eigenschaften

des Gaultheriaöls widersprechen aber dieser natürlichen Consequenz aufs Entschiedenste.

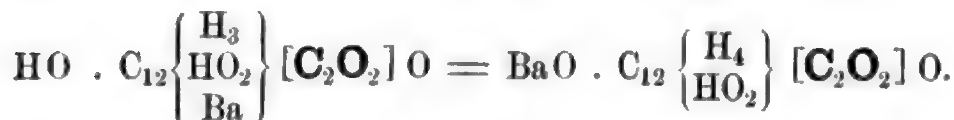
Noch viel weniger als die Methylsalicylsäure werden begreiflicher Weise die metallirten Abkömmlinge der Salicylsäure im Hydratzustande existiren. Entzieht man ihren Salzen durch Zusatz von gerade so viel Säure, als dazu erforderlich ist, das Atom basischen Metalloxyds, so erfährt die Metallsalicylsäure sofort die nämliche Umlagerung der Bestandtheile, wie die Methylsalicylsäure, d. h. aus Metallsalicylhydrat wird salicylsaures Metalloxyd:

erste Phase:



$$BaO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Ba \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O_2 + HCl = HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Ba \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O + BaCl,$$

zweite Phase:



$$HO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ HO_2 \\ Ba \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O = BaO\ .\ C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O.$$

Bei der Leichtigkeit, womit im Allgemeinen Platin in organischen Verbindungen dem Wasserstoff substituirt werden kann, gelingt es vielleicht, ein Platinsalicylsäurehydrat darzustellen.

Wir haben mancherlei Versuche angestellt in der Erwartung, aus ihnen einen Beweis für unsere Ansicht über die Zusammensetzungsweise jener metallirten Säure zu schöpfen, und hierbei einzelne nicht uninteressante Beobachtungen gemacht; wir haben aber kein Factum auffinden können, welches mehr oder weniger gut nicht auch durch die Piria'sche Annahme von der zweibasischen Natur der Salicylsäure zu erklären wäre. Eine von diesen Beobachtungen möge hier kurz Erwähnung finden.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die kalte wässerige Lösung des salicylsauren Baryts durch Jodtinctur nicht verändert wird, dass wenigstens die gelbliche Farbe, welche wenige Tropfen der Tinctur darin bewirken, lange Zeit stehen bleibt, so prüften wir, wie sich die wässerige Lösung des baryum-salicylsauren Baryts gegen Jod verhalte. Wir glaubten nämlich bestimmt erwarten zu dürfen, dass das im Radical befindliche Baryumatom durch Jod unter Bildung von Jodbaryum leicht substituirbar sei, und dass man so aus dem baryum-salicylsauren Baryt jodsalicylsauren Baryt erhalten werde. Das Experiment hat diese Erwartung vollkommen bestätigt. Beim Eintragen von Jodtinctur in die kalte gesättigte Lösung von baryum-salicylsaurem Baryt unter beständigem Umschütteln ver-

schwindet die Farbe des Jods sofort. Erst nachdem eine beträchtliche Menge der Jodlösung eingetragen ist, sieht man die Farbe weniger rasch vergehen, und zuletzt bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz von einigen weiteren Tropfen der Jodlösung längere Zeit gelblich gefärbt. In dem letzteren Stadium sieht man ausserdem die anfangs vollkommen klare Flüssigkeit durch Ausscheidung kleiner farbloser Krystalle (wahrscheinlich Trijodsalicylsäure) sich schwach trüben.

Aus der nun schwach sauer reagirenden Flüssigkeit fällt Salzsäure ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure nebst etwas Salicylsäure. Baryum-salicylsaurer Baryt wird durch Jod zunächst in Jodbaryum und jodsalicylsauren Baryt verwandelt, welcher letztere an den Stellen, wo die Jodsolution in die Salzlösung fällt, selbst bei Gegenwart von noch unverändertem baryum-salicylsauren Baryt, partiell in di- und trijodsalicylsauren Baryt übergeht. Die dadurch gebildete Jodwasserstoffsäure zersetzt dann zunächst den bis dahin noch unverändert gebliebenen Theil des baryum-salicylsauren Baryts in Jodbaryum und salicylsauren Baryt, dessen wässerige Lösung, wie vorhin bemerkt, durch Jod nicht weiter verändert wird. Dagegen erfährt, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben, der jod- und dijodsalicylsaure Baryt in wässeriger Lösung allmälig noch eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Jod, und so kommt es, dass Salzsäure aus jener Salzlösung, wenn sie Jod nicht mehr entfärbt, ein Gemenge von Salicylsäure, Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure fällt.

Die von uns beobachtete [1]) Bildungsweise der Salicylsäure durch Vereinigung von Phenyloxydhydrat und Kohlensäure wird am Einfachsten durch die Annahme erklärt, dass die resultirende Salicylsäure eine der Aetherkohlensäure und Aetherschwefelsäure entsprechende Zusammensetzung habe, womit auch die Zerlegung der Salicylsäure beim Erhitzen in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure vollkommen übereinstimmt. Es ist jedoch diejenige Interpretation einer Thatsache nicht immer die richtige, welche unter mehreren anderen für den speciellen Fall die einfachste zu sein scheint, und so haben wir auch jene Vorstellung von der Zusammensetzungsweise der Salicylsäure, obschon sie nicht nur jene Bildung und Zerlegung derselben, sondern auch ihre Isomerie mit der Oxybenzoësäure leicht erklärt, aus schon oben entwickelten Gründen als unhaltbar bald wieder aufgegeben.

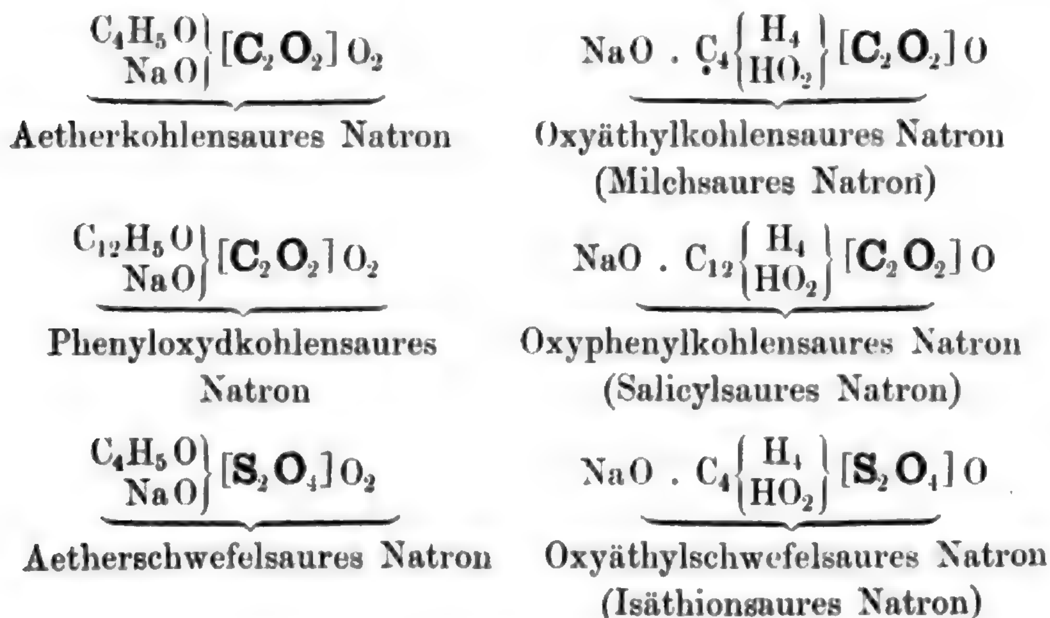
Phenyloxydkohlensäure in Verbindung mit Natron entsteht, wie

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXIII, S. 125.

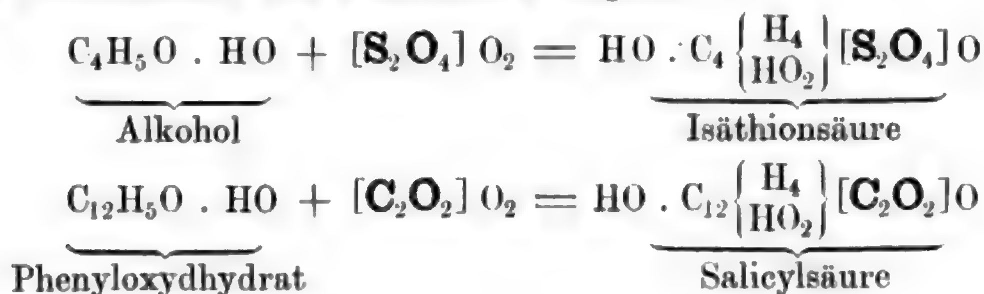
kaum anders zu erwarten ist, wirklich beim Auflösen von Natrium in Phenyloxydhydrat unter Zuleiten von Kohlensäure, wie auch aus Phenyloxyd-Natron durch Absorption von Kohlensäuregas; aber diese Phenyloxydkohlensäure ist nicht identisch, sondern nur isomer mit der Salicylsäure, gleich wie das unter ähnlichen Verhältnissen aus Aethyloxyd-Natron und Kohlensäure entstehende äthyloxyd-kohlensaure Natron nur isomer ist mit der Milchsäure. — Beide, die Salicylsäure und Phenyloxydkohlensäure, bilden sich bei jenem Process neben einander, und letztere zerfällt beim Uebergiessen des Natronsalzes mit Salzsäure, analog der Aetherkohlensäure, sofort in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure.

Es liegt hiernach nahe, zu vermuthen, dass, obschon das Phenyloxydhydrat nicht in allen Punkten den wirklichen Alkoholen sich gleich verhält, bei dem Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol unter Zuleiten von Kohlensäure neben dem ätherkohlensauren Natron auch Milchsäure sich bilden möchte. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben indess ein negatives Resultat gegeben. Gleichwohl steht die Bildung einer Oxysäure unter jenen Verhältnissen keineswegs isolirt da. Es ist sogar längst bekannt, dass bei der Vereinigung von absolutem Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure neben Aetherschwefelsäure sich noch die isomere Isäthionsäure erzeugt, welche zu jener bezüglich ihrer Zusammensetzung in demselben Verhältnisse steht, wie die Milchsäure zur Aetherkohlensäure und die Salicylsäure zur Phenyloxydkohlensäure:



Die Bildung jener Oxysäuren geschieht auf die Weise, dass eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Schwefelsäure und der Kohlensäure sich mit dem Aethyloxyd resp. Phenyloxyd zu Oxyäthyl

und Oxyphenyl vereinigt, welche einatomige Oxyradicale dann das eliminirte Sauerstoffatom in gleichem Sinne substituirend vertreten, wie das Aethyl in der Propionsäure und Aethylschwefelsäure und wie das Phenyl in der Salylsäure als Substitut für ein Atom Sauerstoff der Schwefelsäure und Kohlensäure fungiren:

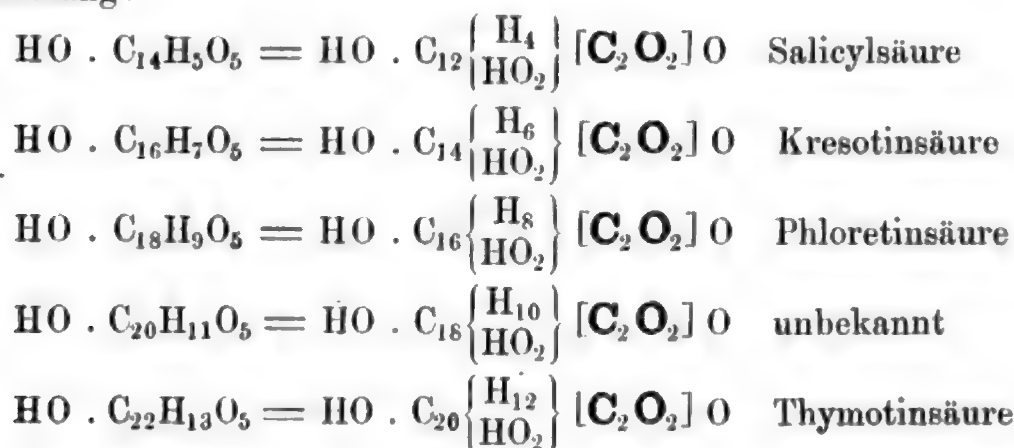


$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,HO}_{\text{Alkohol}} + [S_2O_4]\,O_2 = \underbrace{HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O}_{\text{Isäthionsäure}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_5O\,.\,HO}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + [C_2O_2]\,O_2 = \underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Salicylsäure}}$$

Wir glauben, durch obige Ergebnisse unserer Untersuchungen dargethan zu haben, dass die Salicylsäure keine zweibasische Säure ist, sondern dass sie eine der einbasischen Milchsäure analoge Constitution hat. Es folgt daraus von selbst, dass auch die der Salicylsäure homologe und durchaus ähnliche Phloretinsäure nicht zweibasisch, wie Hlasiwetz [1]) meint, sondern ebenfalls einbasisch ist. Ihre Zusammensetzung ist dann durch die Formel: $HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$ auszudrücken. Ein Gleiches gilt von zwei anderen Säuren dieser Reihe, welche sich weiter unten beschrieben finden, und die wir „Kresotinsäure" und „Thymotinsäure" nennen. Beide sind nach demselben Verfahren, wonach wir die Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat, Natrium und Kohlensäure dargestellt haben, aus dem Kresyloxydhydrat und Thymyloxydhydrat gewonnen.

Wir kennen demnach gegenwärtig vier homologe Säuren einer Reihe, deren Anfangsglied die Salicylsäure ist, von folgender Zusammensetzung:

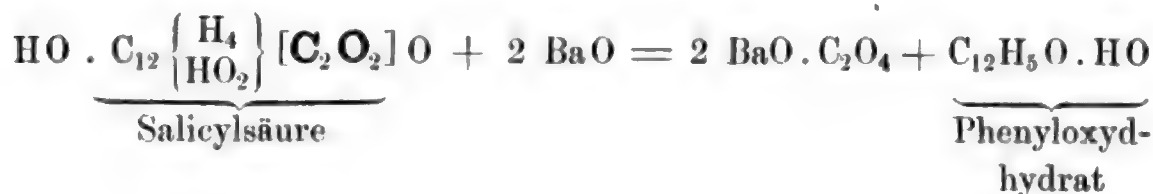


$HO\,.\,C_{14}H_5O_5$	$= HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$	Salicylsäure
$HO\,.\,C_{16}H_7O_5$	$= HO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$	Kresotinsäure
$HO\,.\,C_{18}H_9O_5$	$= HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$	Phloretinsäure
$HO\,.\,C_{20}H_{11}O_5$	$= HO\,.\,C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{10}\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$	unbekannt
$HO\,.\,C_{22}H_{13}O_5$	$= HO\,.\,C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$	Thymotinsäure

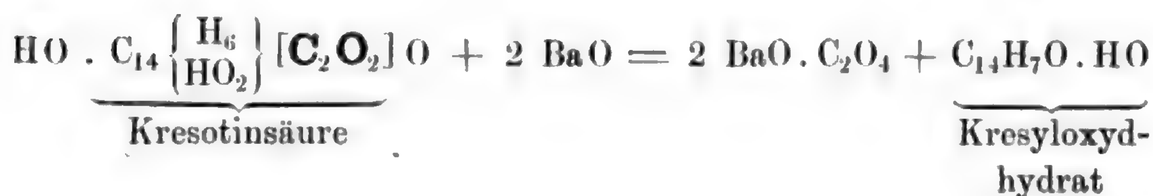
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CII, S. 145.

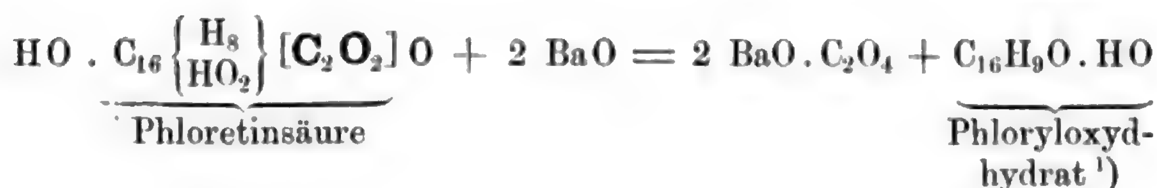
Diese vier Säuren stimmen auch darin überein, dass sie beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensäure und die unter sich wieder homologen Verbindungen der Reihe zerfallen, wovon das Phenyloxydhydrat das Anfangsglied ist:



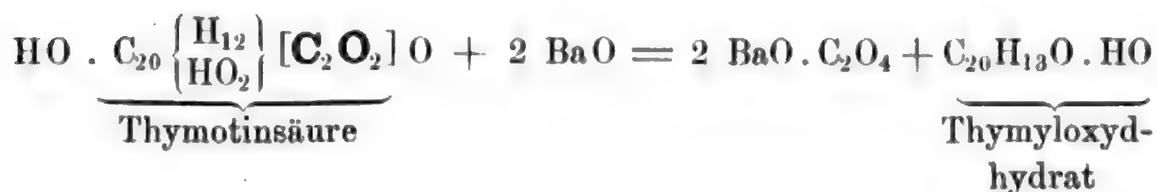
$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Salicylsäure}} + 2\,BaO = 2\,BaO\,.\,C_2O_4 + \underbrace{C_{12}H_5O\,.\,HO}_{\text{Phenyloxydhydrat}}$$



$$\underbrace{HO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Kresotinsäure}} + 2\,BaO = 2\,BaO\,.\,C_2O_4 + \underbrace{C_{14}H_7O\,.\,HO}_{\text{Kresyloxydhydrat}}$$



$$\underbrace{HO\,.\,C_{16}\left\{\begin{matrix}H_8\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Phloretinsäure}} + 2\,BaO = 2\,BaO\,.\,C_2O_4 + \underbrace{C_{16}H_9O\,.\,HO}_{\text{Phloryloxydhydrat [1]}}$$



$$\underbrace{HO\,.\,C_{20}\left\{\begin{matrix}H_{12}\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Thymotinsäure}} + 2\,BaO = 2\,BaO\,.\,C_2O_4 + \underbrace{C_{20}H_{13}O\,.\,HO}_{\text{Thymyloxydhydrat}}$$

Wir waren anfangs geneigt anzunehmen, dass bei jener Spaltung der Process gerade so verlaufe, wie bei der Umwandlung der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol, und vermutheten deshalb eine Zeitlang, dass das Phenol die Wasserstoffverbindung des in der Salicylsäure vorhandenen Oxyphenyls, nämlich: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}H$ sei. Wirklich erlangt bei dieser Auffassung obige Bildung der Salicylsäure die einfachste Erklärung. Es würde dann anzunehmen sein, dass aus jenem Oxyphenylwasserstoff und Natrium zunächst Oxyphenyl-Natrium: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}Na$ entstehe, und dass dieses sich mit der Kohlensäure gerade so zu oxyphenylkohlensaurem Natron vereinige, wie aus Aethylnatrium und Kohlensäure propionsaures Natron wird.

---

[1]) Von **Hlasiwetz** beschrieben (Annalen der Chemie, Bd. CII, S. 166), aber nicht benannt.

Wir haben indessen bei reiflicherer Ueberlegung diese Vorstellung von der Zusammensetzung des Phenols und seiner Homologe wieder aufgegeben, da manche Verbindungen und Abkömmlinge desselben, namentlich die chemische Natur der Nitrophenylsäuren und Phenyloxydschwefelsäure, wie auch die Zusammensetzung des phosphorsauren Phenyloxyds nicht gut damit in Uebereinstimmung zu bringen sind [1]).

Obige Kresotinsäure ist isomer mit der Mandelsäure, der Anissäure und dem salicylsauren Methyloxyd, so wie mit dem noch unbekannten oxybenzoësauren Methyloxyd. Sie steht zur Mandelsäure, welche als Oxytoluylsäure zu betrachten ist, in dem gleichen Verhältnisse, wie die Salicylsäure zur Oxybenzoësäure. Jene enthält das Oxytoluyl und diese das isomere Oxykresyl. — Die Anissäure ist dasjenige Derivat der Benzoësäure (Oxymethylbenzoësäure), welches ein Atom Wasserstoff des Benzoylradicals durch ein Atom Oxymethyl substituirt enthält. Die isomere und soweit gleich constituirte, der Salylreihe angehörende Oxymethylsalylsäure ist noch unbekannt. Diese Beziehungen lassen sich durch folgende Formeln jener fünf isomeren Verbindungen symbolisch ausdrücken:

---

[1]) Die Ansicht, dass die Phenylsäure eine dem Benzol analoge Constitution habe, in dem Sinne, dass wenn man letzteres als Phenylwasserstoff betrachtet, man jene als Oxyphenylwasserstoff auffasst, gewinnt für mich mehr und mehr Wahrscheinlichkeit. Nicht nur ihre Bildung aus Salicylsäure, das gemeinschaftliche Vorkommen mit anderen Kohlenwasserstoffen im Steinkohlentheeröl und obige Umwandlung mit Natrium und Kohlensäure in Salicylsäure unterstützen diese Vorstellung, sondern auch die Eigenschaften und das Verhalten der Phenyloxydschwefelsäure sind so verschieden von denen wirklicher Aetherschwefelsäuren, dass auch von dieser Seite her jener Beobachtungsweise keinerlei Schwierigkeit erwächst.

Mit Uebergehung anderer Punkte mögte hier nur die Anführung der beobachtenswerthen Thatsache Platz finden, dass, während die normalen Aetherschwefelsäuren bei Behandlung mit fünffach Chlorphosphor unter Bildung von Schwefelsäure und Schwefelsäurechlorid sofort zerfallen, die Phenyloxydschwefelsäure oder besser Oxyphenylschwefelsäure genannt, als welche sie sich der Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure) anreiht, ein dieser letzteren ähnliches Verhalten zeigt. Beim Erhitzen eines dieser Salze mit fünffach Chlorphosphor bildet sich keine Spur von Schwefelsäure oder Schwefelsäurechlorid, sondern eine dem Chloräthylschwefelsäurechlorid wahrscheinlich entsprechende Verbindung, welche im hiesigen Laboratorium eben untersucht wird. — Auch die Bildung und die Eigenschaften der Nitrophenylsäuren lassen sich besser als mir früher schien mit obiger Annahme in Einklang bringen. *H. K.* (1865).

$HO . kC_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$	Oxykresylsäure (Kresotinsäure)
$HO . tC_{14} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$	Oxytoluylsäure (Mandelsäure)
$HO . bC_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$	Oxymethylbenzoësäure (Anissäure)
$C_2H_3O . pC_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$	Salicylsaures Methyloxyd
$C_2H_3O . bC_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$	Oxybenzoësaures Methyloxyd (unbekannt)

Bei der Isomerie des Benzyls und Phenyls ist es mitunter zweifelhaft, welchem von beiden Radicalen gewisse Verbindungen angehören, und die Frage wird noch schwieriger dadurch, dass die Benzylverbindungen häufig, besonders unter dem Einfluss von Wärme, in Phenylverbindungen übergehen. So wird, wie wir gefunden haben, aus der Chlorbenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure erzeugt; auch bildet sich bekanntlich Salicylsäure beim Erhitzen von benzoësaurem Kupferoxyd. Ferner entsteht aus dem oxymethylbenzoësauren (anissauren) Methyloxyd beim Erhitzen mit Aetzbaryt eine Phenylverbindung, das Phenyloxyd-Methyloxyd (Anisol). Es verdient Beachtung, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, umgekehrt Phenylverbindungen in Benzylverbindungen umzuwandeln.

Jene Erfahrungen machen es ungewiss, ob das aus der Benzoësäure entstehende Benzol als die Wasserstoffverbindung vom Benzyl oder vom Phenyl anzusprechen ist. Wenn das Benzol wirklich Benzylwasserstoff ist, so existirt neben demselben sicher noch ein isomerer Phenylwasserstoff, welchen man aus der Salylsäure durch Erhitzen mit Baryt erhalten müsste. Leider fehlte uns bislang die zu diesem Versuch nöthige Menge Salylsäure [1]).

Es möge hier noch die Vermuthung Platz finden, dass das im Steinkohlentheeröl neben dem Benzol aufgefundene isomere und etwas weniger flüchtige, nicht krystallisirende Parabenzol vielleicht der eigentliche Phenylwasserstoff ist.

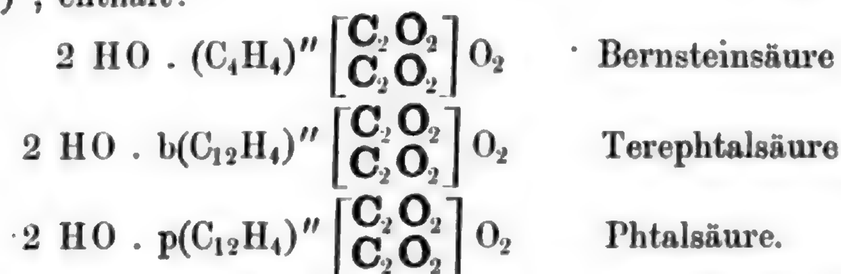
Die Isomerie der Benzoësäure und Salylsäure hat noch weitere Consequenzen. So wird voraussichtlich ein dem Bittermandelöl isomeres Aldehyd der Salylsäure, und gleichfalls ein dem Benzoësäure-Alkohol isomerer Alkohol dieser Säure existiren. Ferner wird es eine der Benzoëschwefelsäure isomere Salylschwefelsäure, so wie auch

---

[1]) Die Identität des aus der Salylsäure gewonnenen Produkts mit dem Benzol ist inzwischen erwiesen. *H. K.* (1865).

eine mit der Hippursäure gleich zusammengesetzte Verbindung geben, welche letztere nach dem Genuss von Salylsäure im Harn enthalten sein wird. Wir haben aus Mangel an Material auch diese Versuche bislang noch nicht anstellen können.

Noch sei hier bemerkt, dass vielleicht auch die Phtalsäure und Terephtalsäure, über deren Isomerie Hofmann in seiner Arbeit über die Insolinsäure [1]) kürzlich sich ausgesprochen hat, bezüglich ihrer Zusammensetzung in ähnlichem Verhältnisse zu einander stehen, wie die Benzoësäure zur Salylsäure. Wenn beide, wie anzunehmen ist, der Bernsteinsäure gleich constituirt sind, so ist ihre Verschiedenheit eben daraus zu erklären, dass die eine an der Stelle des zweiatomigen Aethylens der Bernsteinsäure, das zweiatomige Benzylen: $b(C_{12}H_4)''$, und die andere das isomere zweiatomige Phenylen: $p(C_{12}H_4)''$, enthält:



Die Insolinsäure ist muthmaasslich die der Terephtalsäure homologe, ähnlich constituirte Verbindung.

Wir geben nachstehend eine ausführliche Beschreibung der Beobachtungen, aus welchen wir zum Theil obige Resultate geschöpft haben.

Chlorsalylsäure.

Zur Darstellung der Chlorsalylsäure haben wir zunächst das Chlorid derselben nach dem von Chiozza [2]) angegebenen Verfahren bereitet. Wir brachten in eine tubulirte Retorte 3 Theile (2 Aeq.) gepulverten Fünffach-Chlorphosphor, den wir durch längeres Eintauchen des Retortenbauchs in Eiswasser stark erkälteten, und hierauf 1 Theil (1 Aeq.) trockne pulverige Salicylsäure. Beide wurden durch Umschütteln oder durch Umrühren mit einem krummen Glasstab gut gemischt.

Alsbald erfolgt eine heftige Reaction, wobei der Inhalt der Retorte sich unter Aufblähen verflüssigt und Salzsäure in Strömen ent-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XCVII, S. 209. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] Bd. XXXVI, S. 103.

weicht. Bei nachherigem Erhitzen geht der grösste Theil der flüssigen Masse als farbloses Liquidum über. Der Rest bläht sich zuletzt stark auf und es hinterbleibt schliesslich eine leichte schwammige Kohle. Bei der Rectification des Destillats geht zuerst Phosphoroxychlorid über, hernach steigt die Siedetemperatur ziemlich rasch bis 260⁰ C. Als das Thermometer 240⁰ C. anzeigte, wurde die Vorlage gewechselt. Der grösste Theil der noch übrigen Flüssigkeit geht dann zwischen 260 und 270⁰ C. über; erst ganz zuletzt steigt die Temperatur noch bis auf 300⁰ C. Was über 240⁰ C. abdestillirt, besteht hauptsächlich aus Chlorsalylsäurechlorid: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2 O_2}]\ Cl$, enthält aber daneben noch Salicylsäurechlorid: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2 O_2}]\ Cl$, wie die Bildung von Salicylsäure beim Zusammenbringen mit Wasser beweist, und ausserdem Chlorsalyltrichlorid: $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2 Cl_2}]\ Cl$.

Durch Eintragen dieses Gemisches in siedendes Wasser und längeres Kochen werden die beiden ersten Gemengtheile in Salzsäure und Chlorsalylsäure, resp. Salicylsäure zerlegt, welche beim Erkalten der vom ungelösten Oel abgegossenen Flüssigkeit dieselbe als weisses voluminöses Krystallmagma erfüllen. Jenes in Wasser unlösliche Oel hält immer noch so viel Chlorsalylsäure gelöst zurück, dass es beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieselbe kann ihm jedoch durch wiederholtes Kochen mit wässeriger Kalilauge leicht vollständig entzogen werden.

Es ist uns durch wiederholtes Umkrystallisiren jenes Säuregemisches zwar gelungen, die Chlorsalylsäure von der leichter löslichen Salicylsäure zu trennen und vollständig zu befreien, aber diese Operationen sind mit so grossem Verlust verbunden, dass wir uns nach einer besseren Darstellungsmethode des Chlorsalylsäurechlorides umsahen.

Man erhält eine viel reichlichere Ausbeute an Chlorsalylsäurechlorid, wenn man statt der freien Salicylsäure das trockne Natronsalz derselben in den obigen Atomverhältnissen mit Fünffach-Chlorphosphor mischt, das Gemenge nach beendeter Salzsäureentwicklung destillirt, und das Destillat wie oben rectificirt. Was hierbei über 240⁰ C. übergeht, enthält nur sehr wenig Salicylsäurechlorid, aber noch von jenem in kochendem Wasser und Kalilauge unlöslichen Oele, dem Chlorsalyltrichlorid beigemengt. Nach einmaligem Umkrystallisiren der aus diesem Destillat durch Kochen mit Wasser gewonnenen Chlorsalylsäure ist dieselbe meist vollkom-

men rein und frei von Salicylsäure, wovon man sich leicht durch Zusatz von Eisenchlorid überzeugt, welches die Chlorsalylsäure nicht färbt. Einen weiteren Beweis für ihre Reinheit lieferte die Analyse[1]):

0,471 Grm. gaben 0,922 Grm. Kohlensäure und 0,138 Grm. Wasser = 53,4 Proc. Kohlenstoff und 3,2 Proc. Wasserstoff.

1,090 Grm. gaben 1,005 Grm. Chlorsilber = 22,8 Proc. Chlor:

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84,0	53,6	53,4
H_5	5,0	3,2	3,2
Cl	35,5	22,6	22,8
O_4	32,0	20,6	—
	156,5	100,0	

Limpricht und Uslar haben bereits[2]) nachgewiesen, dass die nach obigem Verfahren bereitete Chlorsalylsäure, welche bis dahin als Chlorbenzoësäure angesehen wurde, mit der von ihnen dargestellten wirklichen Chlorbenzoësäure nur isomer, nicht aber identisch ist. Wir haben auch diese Chlorbenzoësäure nach dem von Limpricht und Uslar angegebenen Verfahren[3]) dargestellt, und sie noch nach anderen Richtungen hin mit der isomeren Chlorsalylsäure verglichen. Wir überzeugten uns zuvor durch die Analyse, dass wir reine Substanz in Händen hatten.

0,332 Grm. gaben 0,652 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser = 53,5 Proc. Kohlenstoff (berechnet 53,6 Proc.) und 3,3 Proc. Wasserstoff (berechnet 3,2 Proc.).

Die Chlorbenzoësäure ist, wie schon Limpricht und Uslar bemerken, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und scheidet sich beim raschen Erkalten der heiss gesättigten wässerigen Lösung als gelbliche undeutlich-krystallinische Masse ab. Es gelang uns nicht, weder durch Thierkohle noch durch Fällen aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure und nochmaliges Umkrystallisiren, sie völlig farblos zu erhalten. — Die durch sehr langsames Erkalten der heissen wässerigen Lösung abgeschiedene Chlorbenzoësäure bildet kurze kleine Kryställchen, die sich schon äusserlich sehr von denen der Chlorsalylsäure unterscheiden.

Die Chlorsalylsäure bildet eine aus langen feinen seideglänzenden Nadeln bestehende schneeweisse lockere Krystallmasse, und be-

---

[1]) Bei dieser und allen folgenden Analysen ist die Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom vollzogen. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. CII, S. 264. — [3]) Daselbst Bd. CII, S. 259.

sitzt wie die Salicylsäure ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. — Sie wird durch Eisenchlorid nicht wie die Salicylsäure gefärbt, sondern erzeugt damit, gleich der Chlorbenzoësäure, einen gelben Niederschlag. Beide Säuren geben beim Kochen mit Kalilauge an diese kein Chlor ab, werden überhaupt nicht dadurch verändert; beide erzeugen beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure, wie die Eisenreaction auswies. Die Chlorbenzoësäure verhält sich demnach in diesem Punkte ähnlich wie die Benzoësäure beim Erhitzen ihres Kupfersalzes.

Wir haben die Schmelzpunkte der beiden Säuren in einem Haarröhrchen mit grosser Sorgfalt bestimmt, und diese Bestimmungen mit dem Material von verschiedenen Darstellungen wiederholt, weil sie mit den Angaben von Limpricht und Uslar a. a. O. nicht übereinstimmen. Unsere Versuche ergaben, dass die Chlorbenzoësäure bei 152° C. (nach Limpricht und Uslar bei etwa 140° C.) und dass die Chlorsalylsäure bei 140° C. (nach Limpricht und Uslar bei etwa 130° C.) schmilzt.

Nach einem Verfahren, welches sich weiter unten beschrieben findet, haben wir die Löslichkeitsverhältnisse beider Säuren verglichen und gefunden, dass ein Theil Chlorsalylsäure 881 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung erfordert, die Chlorbenzoësäure dagegen mehr als die dreifache Menge, nämlich 2840 Theile Wasser von derselben Temperatur zur Lösung bedarf.

Endlich verhalten sich beide sehr verschieden gegen Natriumamalgam. Der heissen wässerigen Lösung der Chlorsalylsäure wird beim Erhitzen mit Natriumamalgam sehr leicht das Chlor entzogen, und nach verhältnissmässig kurzer Zeit ist die ganze Masse vollständig in Salylsäure umgewandelt. Die Chlorbenzoësäure dagegen wird unter gleichen Verhältnissen von Natriumamalgam so schwierig verändert, dass es uns überhaupt nicht gelang, ein chlorfreies Product (Benzoësäure) zu erzielen. Von Salylsäure wird hierbei keine Spur gebildet.

Wir haben es unterlassen, die Salze der Chlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure mit einander zu vergleichen, da in dieser Richtung Limpricht und Uslar ihre Verschiedenheit schon nachgewiesen haben.

Salylsäure[1]).

Wir haben mancherlei Versuche angestellt, diese Säure, welche zur Salicylsäure in der nämlichen Beziehung steht, wie die Propionsäure zur Milchsäure, direct aus der Salicylsäure zu gewinnen; doch ist uns dieses weder durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur, noch durch Erhitzen mit einer Mischung von

---

1) Die Frage, ob die Salylsäure wirklich eine besondere Säure, oder trotz der mancherlei abweichenden Eigenschaften doch mit der Benzoësäure identisch sei, hat uns schon bei obiger Untersuchung vielfach beschäftigt, und war es besonders Lautemann, welcher am längsten von uns Beiden die auf einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung beruhende Verschiedenheit der Salylsäure und Benzoësäure bezweifelte. Ganz kürzlich haben nun Reichenbach und Beilstein (Annalen der Chemie, Bd. CXXXII, S. 309 ff.) diese Frage wieder aufgenommen und durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass die Benzoësäure, wie übrigens schon früher bekannt gewesen ist, durch geringe Beimengungen häufig eine auffallende Veränderung ihrer physikalischen Eigenschaften erfährt, was, wie dieselben ebenfalls beobachtet haben, sich sogar weiter auf die Beschaffenheit der Salze erstreckt. Sie vermuthen, dass kleine Beimengungen von Salicylsäure es seien, welche der Benzoësäure die Eigenschaften der Salylsäure ertheilen. Es ist ihnen auf verschiedene Weise gelungen, die Salylsäure in Benzoësäure umzuwandeln, und obschon ihre Versuche für die Frage der Identität beider nicht durchaus entscheidend sind, so habe ich doch selbst die entschiedene Ueberzeugung, dass die aus Chlorsalylsäure durch Natriumamalgam entstehende Säure mit der Benzoësäure identisch ist. Ich glaube übrigens nicht, dass die die Eigenschaften der Benzoësäure modificirende, sie verunreinigende Substanz in jenem Falle Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, wie Reichenbach und Beilstein annehmen, gewesen ist, denn die Gegenwart von Oxybenzoësäure ist hier gar nicht möglich, und die völlige Abwesenheit von Salicylsäure erkennt man leicht dadurch, dass Eisenchlorid nicht die geringste Färbung hervorbringt. Ich vermuthe viel eher eine Verunreinigung mit kleinen Mengen unverändert gebliebener Chlorsalylsäure oder mit der von Dr. Hermann (s. weiter unten) durch nascirenden Wasserstoff aus der Benzoësäure hervorgebrachten Benzoleinsäure.

Bei unseren Darstellungen der Salylsäure nahmen wir stets einen bald schwächeren bald stärkeren Geruch nach Valeriansäure wahr, welcher, wie durch Hermann's neueren Versuche ausser Zweifel gestellt ist, von jener Benzoleinsäure herrührt. Diese Wahrnehmung veranlasste uns, zu versuchen, ob und bis zu welchem Grade die Eigenschaften der Benzoësäure durch kleine Beimengungen von Valeriansäure modificirt werden; wir fanden aber, dass die aus der gemeinschaftlichen wässerigen Lösung auskrystallisirende Säure nicht im Entferntesten der Salylsäure gleicht.

Die Herren Reichenbach und Beilstein irren, wenn sie sagen, dass

Jodwasserstoffsäure und Zinnchlorür (um das Jod zu binden und dessen Eintritt in die Säure zu verhindern), noch endlich durch Jodphosphor gelungen [1]). Man erhält jedoch die Säure, wie früher erwähnt, leicht aus der Chlorsalylsäure durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff, mittelst Natriumamalgams.

Eine hinreichende Menge Natriumamalgam wurde zu diesem Zwecke mit einer ziemlich gesättigten heissen wässerigen Lösung von Chlorsalylsäure übergossen, und beide unter beständigem Erhitzen bis nahe zum Sieden des Wassers 12 bis 24 Stunden lang auf einander einwirken lassen. Die an Chlornatrium reiche, stark alkalische Flüssigkeit wurde dann vom Quecksilber getrennt und mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Die gefällte Salylsäure bewirkt anfangs eine stark milchige Trübung der Flüssigkeit, scheidet sich aber hernach als krystallinisch-flockige Masse aus. Durch

---

uns das merkwürdige Verhalten der Benzoësäure, durch kleine Beimengungen fremder Säuren in ihren physikalischen Eigenschaften verändert zu werden, verleitet hätte, die Salylsäure für eine isomerische Modification der Benzoësäure zu halten. Was uns hierzu veranlasst hat, ist die sehr einfache Erwägung, dass, da die Salicylsäure mit der Oxybenzoësäure, die Chlorsalylsäure mit der Chlorbenzoësäure isomer ist, auch die aus der Chlorsalylsäure durch nascirenden Wasserstoff entstehende Säure von der der Chlorbenzoësäure zugehörenden Benzoësäure verschieden sein möge.

Wären damals die Resultate der schönen Arbeit von Kekulé (Annalen der Chemie, II. Supplementband, S. 85 ff. 1862) schon bekannt gewesen, in welcher er nachgewiesen hat, dass die Dibrombernsteinsäure und die isomere Isodibrombernsteinsäure durch nascirenden Wasserstoff in ein und dieselbe Bernsteinsäure umgewandelt werden, und dass die drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure bei gleicher Behandlung nur eine Brenzweinsäure geben, so würden wir in die scheinbare chemische Verschiedenheit der Salylsäure und Benzoësäure gewiss, ebenso wie jetzt Reichenbach und Beilstein, ein noch viel grösseres Misstrauen gesetzt haben, und dem Zusammenhange sicher auf die Spur gekommen sein. Dieselben hätten nicht verschweigen müssen, dass jene Arbeit von Kekulé die Basis war, auf welcher sie bei ihrer Untersuchung fussten, welche Basis uns damals noch nicht gegeben war. *H. K.* (1865).

[1]) Wir haben nachträglich gefunden, dass die Salicylsäure durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit Natriumamalgam eine in mehrfacher Weise merkwürdige Verwandlung erleidet. Das Hauptproduct dieser Zersetzung scheint Salylsäure zu sein. Gleichzeitig bildet sich hierbei auch eine Säure vom Geruch der Valeriansäure, vielleicht die eben so viel Kohlenstoffatome wie die Salylsäure enthaltende Oenanthylsäure, die dann durch Eintritt von acht Atomen Wasserstoff in die Zusammensetzung der Salylsäure aus dieser entstanden sein mag. Wir sind eben beschäftigt, diese Beobachtung zu verfolgen, und hoffen, die Ergebnisse binnen Kurzem mittheilen zu können.

einmaliges Umkrystallisiren aus heisser wässeriger Lösung wird sie vollkommen rein erhalten.

Ihre Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,416 Grm. gaben 1,046 Grm. Kohlensäure und 0,184 Grm. Wasser, entsprechend 68,6 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Wasserstoff.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	68,8	68,6
H_6	6	4,9	4,9
O_4	32	26,3	—
	122	100,0	

Die Salylsäure unterscheidet sich schon durch ihr Ansehen sowohl von der Chlorsalylsäure, wie auch von der isomeren Benzoësäure. Sie scheidet sich selbst bei sehr allmäliger Abkühlung ihrer wässerigen Lösung immer nur in sehr kleinen, meist mikroskopischen weissen Krystallnädelchen aus, welche auch unter dem Mikroskop niemals die gezackte Form der überhaupt viel leichter und schöner krystallisirenden Benzoësäure zeigen. — Sie ist flüchtiger, als die Benzoësäure, und destillirt mit Wasser leicht unverändert über. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie völlig geruchlos, zeigt aber beim Kochen mit Wasser einen an den der Benzoësäure erinnernden Geruch. Die trockne Säure lässt sich leicht sublimiren und die dünnen Krystallblättchen des Sublimats schillern ähnlich wie die der Benzoësäure in verschiedenen Farben. — Sie ist in Alkohol und Aether, besonders in letzterem leicht löslich.

Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt derjenige Theil, welcher noch nicht gelöst ist, wenn das Wasser zu sieden beginnt, kurz zuvor zu einem klaren Oel, welches dann auch sehr schnell in Lösung geht. Die heiss gesättigte wässerige Lösung wird beim Erkalten stets milchig trübe, und erst später, nachdem die Säure sich zu Krystallflocken vereinigt hat, wieder klar. Sie unterscheidet sich durch dieses Verhalten sowohl von der Benzoësäure, wie auch von der Chlorsalylsäure und Salicylsäure. — Ihr Schmelzpunkt (119° C.) fällt mit dem der Benzoësäure (121° C.) nahe zusammen.

Wie die Chlorbenzoësäure in kaltem Wasser viel weniger löslich ist, als die isomere Chlorsalylsäure, so bedarf auch die Benzoësäure einer viel grösseren Menge kalten Wassers zur Lösung, als die Salylsäure. Ein Theil Benzoësäure nämlich erfordert 607 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung, ein Theil Salylsäure dagegen nur 237 Theile Wasser von derselben Temperatur.

Durch Eisenchlorid wird die Salylsäure eben so wenig wie die

Chlorsalylsäure violett gefärbt, erzeugt damit vielmehr einen gelblichen Niederschlag, dem benzoësauren Eisenoxyd sehr ähnlich.

Wir haben einige Salze der Salylsäure dargestellt und sie von den gleichnamigen Salzen der Benzoësäure durchweg verschieden gefunden. Dieselben sind auch in Wasser leichter löslich, als die der Benzoësäure.

Der salylsaure Baryt, durch Auflösen von Salylsäure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure erhalten, setzt sich aus der durch starkes Eindampfen sehr concentrirten Lösung bei freiwilligem Verdunsten in concentrisch zu harten Warzen gruppirten Krystallen, ähnlich dem salicylsauren Baryt, ab. Das lufttrockne Salz verliert im Exsiccator über Schwefelsäure, rascher im Wasserbade 8,6 Proc., demnach 2 Atome Krystallwasser (berechnet 8,7) und ist dann wasserfrei.

0,651 Grm. des entwässerten Salzes gaben durch Fällen der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure 0,398 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,1 Proc. Baryumoxyd. — Die Formel: BaO . $C_{14}H_5O_3$ verlangt 40,4 Proc.

Benzoësaurer Baryt, auf dieselbe Weise dargestellt, ist viel weniger leicht löslich in Wasser, und scheidet sich schon bei mässiger Concentration der wässerigen Lösung während des Einkochens auf der Oberfläche als dünne Krystallkruste ab; beim Erkalten dieser Lösung fällt das Salz in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Es verwittert schon beim Trocknen an der Luft, und verliert sein Krystallwasser (2 Atome) leicht im Exsiccator über Schwefelsäure oder bei 100° C. Es ist dann wasserfrei. An der Luft schnell getrocknete, dem Aussehen nach aber schon ein wenig verwitterte Krystalle gaben bei 100° C. nur noch 7,5 Proc. Wasser aus statt der 8,7 Proc. betragenden Menge.

1,302 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,795 Grm. schwefelsauren Baryt, einem Procentgehalt von 40,0 Proc. entsprechend. Der berechnete Gehalt beträgt 40,4 Proc.

Der salylsaure Kalk, wie das Barytsalz dargestellt, krystallisirt diesem ähnlich in Warzen, und ist gleichfalls in Wasser viel leichter löslich, als der benzoësaure Kalk. Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° C. 3 Atome Wasser.

0,418 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,146 Grm. kohlensauren Kalk, einem Gehalt an 19,5 Proc. Calciumoxyd entsprechend. — Die Formel: CaO . $C_{14}H_5O_3$ verlangt 19,9 Proc. Kalk.

Der benzoësaure Kalk scheidet sich beim Erkalten der heis-

sen wässerigen Lösung in zolllangen, prächtig atlasglänzenden Nadeln aus; er enthält ebenfalls 3 Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen.

0,806 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,286 Grm. kohlensauren Kalk, 19,9 Proc. Kalk entsprechend (berechnet 19,9 Proc.).

Salylsaures Zinkoxyd, durch Kochen von frisch gefälltem, kohlensaurem Zinkoxyd mit wässeriger Salylsäure erhalten, ist leicht in Wasser löslich. Es krystallisirt bei langsamem Verdunsten unter dem Mikroskop den Eisblumen ähnlich. Versucht man die Salzlösung durch Einkochen zu concentriren, so setzt sich am Boden des Gefässes eine weisse amorphe Masse, vielleicht ein basisches Salz ab. — Wässerige Benzoësäure erzeugt beim Kochen mit frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxyd eine dicke gelatinöse Masse, wahrscheinlich ein basisches Salz. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur wenig einer undeutlich krystallisirenden Verbindung enthalten.

Salylsaures Silberoxyd. — Kocht man wässerige Salylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd, so scheidet sich aus der heiss filtrirten klaren Lösung während des Abdampfens im Vacuum über Schwefelsäure und bei Abschluss des Lichtes ein Salz in weissen undeutlichen Krystallblättchen ab, dessen Silberbestimmung statt der aus der Zusammensetzung des neutralen salylsauren Silberoxyds berechneten Menge, nämlich statt 47,1 Proc. Silber nur 32,3 Proc. ergab. Es lieferten nämlich 0,246 Grm. des Silbersalzes 0,106 Grm. Chlorsilber.

Die gleiche Verbindung von einer anderen Darstellung wurde verbrannt; 0,375 Grm. derselben gaben 0,625 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser. Daraus berechnen sich 45,5 Proc. Kohlenstoff und 2,8 Proc. Wasserstoff. Das neutrale Silbersalz enthält nur 36,7 Proc. Kohlenstoff und 2,2 Proc. Wasserstoff.

Die gefundenen Zahlen passen zwar nicht genau, aber doch einigermaassen annähernd auf die Zusammensetzung eines einfach-sauren salylsauren Silberoxyds, besonders wenn man annimmt, dass denselben noch eine kleine Menge der neutralen Verbindung beigemengt gewesen sei. Es enthält in Procenten:

	das neutrale Salz: $AgO . C_{14}H_5O_3$	das saure Salz: $AgO . C_{14}H_5O_3 + HO . C_{14}H_5O_3$	gefunden
Kohlenstoff	36,7	47,8	45,5
Wasserstoff	2,2	3,1	2,8
Silber	47,1	30,8	32,3

Wahrscheinlich erleidet demnach das beim Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Salylsäure zuerst sich bildende neutrale salyl-

saure Silberoxyd beim Kochen eine Zersetzung in saures und basisches Salz, wovon ersteres nebst einem kleinen Theil des neutralen Salzes in Lösung geht. Wir haben diesen Gegenstand nicht weiter verfolgt; es genügte uns für den vorliegenden Zweck, die Gewissheit zu haben, dass das salylsaure Silberoxyd sich von dem benzoësauren Silberoxyd verschieden verhält.

Das benzoësaure Silberoxyd, durch Kochen von Benzoësäure mit in Wasser suspendirtem überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd dargestellt, schiesst aus der heiss filtrirten Lösung in farblosen Nadeln an.

0,585 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes, aus wässeriger Lösung mit Salzsäure gefällt, gaben 0,366 Grm. Chlorsilber. Diese Menge entspricht 47,0 Proc. Silber. Das benzoësaure Silberoxyd enthält davon 47,1 Proc.

Bestimmung der Löslichkeit obiger Säuren im Wasser.

Je wichtiger die Löslichkeitsverhältnisse einerseits der Benzoësäure und Salylsäure, andererseits der Chlorbenzoësäure und Chlorsalylsäure für die Feststellung der chemischen Verschiedenheit dieser beiden Säurepaare ist, desto grössere Sorgfalt haben wir auf die genaue Ermittelung derselben verwandt. Wir haben die Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass wir die chemisch-reinen Säuren jedesmal in so viel kochendem Wasser auflösten, dass beim Erkalten auf 0° C. immer nur wenig davon wieder auskrystallisirte. Die so bereitete, in einem Kolben enthaltene Säurelösung wurde nach dem Erkalten jedesmal in ein Gefäss mit Wasser und Eis möglichst tief eingetaucht, und mit diesem in einer Eiskiste 18 Stunden lang stehen gelassen, so dass ihre Temperatur beim Herausnehmen genau 0° C. betrug. Die eiskalte Flüssigkeit wurde dann durch ein gefaltetes trocknes Filter von den ausgeschiedenen Krystallen möglichst rasch abfiltrirt; von diesem Filtrat wurden sofort gewisse abgemessene Volumina mit Normalnatronlauge (welche in 1000 Grm. Wasser 31 Grm. Natriumoxyd enthält) genau zur Neutralität titrirt.

Die obigen Angaben über die Löslichkeit jener Säuren in Wasser sind bei Anwendung dieses Verfahrens aus folgenden Daten berechnet.

Benzoësäure: 200 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 2,7 Cubikcentimeter Natronlauge, wor-

aus sich berechnet, dass 1 Theil Benzoësäure von 607 Theilen Wasser von 0° C. gelöst wird.

Salylsäure: 200 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 6,9 Cubikcentimeter derselben Natronlauge. Dies entspricht der Löslichkeit von 1 Theil Salylsäure in 237 Theilen Wasser von 0° C.

Chlorbenzoësäure: 600 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung wurden durch 1,35 Cubikcentimeter Normalnatronlauge neutralisirt. Demnach bedarf 1 Theil Chlorbenzoësäure 2840 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung.

Chlorsalylsäure: 400 Cubikcentimeter der 0° C. kalten gesättigten Lösung neutralisirten genau 2,9 Cubikcentimeter Normalnatronlauge, wonach 1 Theil Chlorsalylsäure 881 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung erfordert.

Salicylsäure: 300 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 2,0 Cubikcentimeter Natronlauge, zur Lösung von 1 Theil Salicylsäure sind demnach 1087 Theile eiskaltes Wasser erforderlich.

Die meisten jener Bestimmungen wurden mit gleichen Resultaten wiederholt. In gleicher Weise verdiente noch die Löslichkeit der Oxybenzoësäure untersucht zu werden, von welcher nach Analogie der Benzoësäure und Chlorbenzoësäure, gegenüber der Salylsäure und Chlorsalylsäure, zu vermuthen steht, dass sie noch viel weniger löslich ist, als die Salicylsäure, und etwa die 3000fache Menge Wasser von 0° C. zur Lösung bedarf.

Chlorsalyltrichlorid.

Wir haben mit diesem Namen den ölartigen Körper benannt, welcher bei Behandlung des rohen Chlorsalylsäurechlorids (siehe S. 171) mit heissem Wasser und Kalilauge ungelöst zurückbleibt. Wiederholt mit Kalilauge ausgekocht und mit Wasser gewaschen, bildet derselbe eine hellgelbe schwere Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium farblos überdestillirt. Dieses Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer prächtigen Krystallmasse und zeigt bei der Rectification einen constanten Siedepunkt von 260° C. — Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

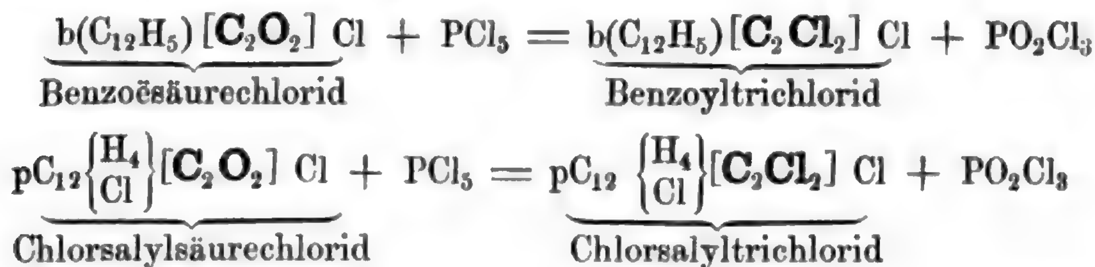
0,264 Grm. im Platinschiff verbrannt gaben 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,520 Grm. Wasser. Dies entspricht 36,3 Proc. Kohlenstoff und 2,1 Proc. Wasserstoff.

0,514 Grm. in einer Verbrennungsröhre über glühenden Aetzkalk geleitet, gaben 1,300 Grm. Chlorsilber = 62,5 Proc. Chlor.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: $C_{14}H_4Cl_4$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	36,5	36,2
H_4	4	1,8	2,1
Cl_4	142	61,7	62,5
	230	100,0	100,8

Demnach lässt sich die Verbindung als das Trichlorid des gechlorten Salylradicals betrachten: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2Cl_2}]\ Cl$, welches sich sowohl hinsichtlich seiner Zusammensetzung wie auch bezüglich seiner Bildungsweise an das Benzoyltrichlorid: $b(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2Cl_2}]\ Cl$ anschliesst. Wie dieses aus dem Benzoësäurechlorid durch längere Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor hervorgeht, so ist jenes als das unter gleichen Verhältnissen entstehende gleichnamige Derivat des Chlorsalylsäurechlorids zu betrachten:



$$\underbrace{b(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}]\ Cl}_{\text{Benzoësäurechlorid}} + PCl_5 = \underbrace{b(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2Cl_2}]\ Cl}_{\text{Benzoyltrichlorid}} + PO_2Cl_3$$

$$\underbrace{pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\ Cl}_{\text{Chlorsalylsäurechlorid}} + PCl_5 = \underbrace{pC_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2Cl_2}]\ Cl}_{\text{Chlorsalyltrichlorid}} + PO_2Cl_3$$

Das Chlorsalyltrichlorid hat einen schwachen nicht unangenehmen Geruch und anfangs faden, hernach brennenden Geschmack. Sein specif. Gewicht im flüssigen Zustande beträgt 1,51. Es besitzt eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit. Unter Abschluss von Feuchtigkeit setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus der flüssigen Substanz, besonders durch Berührung mit einem spitzen festen Körper, bald mehr bald weniger rasch grosse regelmässige Krystalle ab, welche dem rhombischen System angehören, und nach einiger Zeit ist das Ganze krystallinisch erstarrt. Die feste Verbindung schmilzt bei 30° C. Sie siedet constant bei 260° C. und lässt sich unverändert überdestilliren. Mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 150° C. erhitzt, verwandelt sie sich in Salzsäure und Chlorsalylsäure, welche die wässerige Flüssigkeit bei langsamem Erkalten in langen Nadeln erfüllt.

Wir haben im Verlauf der Untersuchung noch einzelne Beobachtungen gemacht, welche zum Theil weiter verfolgt zu werden verdienen, und die wir deshalb hier kurz mittheilen.

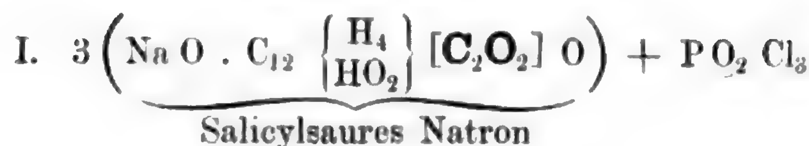
Bringt man in eine Retorte vollständig getrocknetes salicylsaures Natron mit überschüssigem Phosphoroxychlorid zusammen, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein und Chlorwasserstoffsäure entweicht in Menge. Beim Erhitzen geht darauf zunächst das im Uebermaass angewandte Phosphoroxychlorid über. Später bei sehr hoher Temperatur destillirt eine zähe syrupartige, an der Luft rauchende, dunkele Flüssigkeit ab, aus der sich beim Stehen an der Luft schöne tafelförmige Krystalle abscheiden, welche chlorfrei sind, in Wasser, Alkohol und Alkalien sich nicht lösen, aber leicht von Aether gelöst werden. Ihre Mutterlauge riecht deutlich nach Phenyloxydhydrat. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt die Substanz als wollige weisse Krystallmasse zurück. Ihre Analyse gab folgende Zahlen:

0,115 Grm. gaben 0,337 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser, einem Gehalt an 79,6 Proc. Kohlenstoff und 4,3 Proc. Wasserstoff entsprechend. — Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	79,6	79,6
H_8	8	4,1	4,3
O_4	32	16,3	—

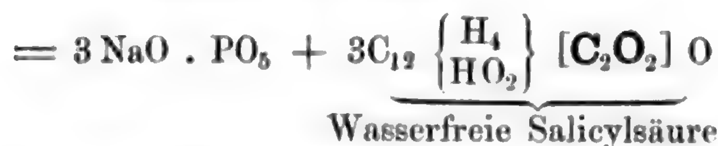
Jener Körper lässt sich demnach als eine Verbindung von Phenyloxyd mit einer Säure betrachten, welche sich von der Salicylsäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und Sauerstoff unterscheidet und die wir vorläufig Lasylsäure nennen wollen. Dieses lasylsaure Phenyloxyd: $C_{12} H_5 O \,.\, (C_{12}H_3) [C_2O_2] O$, steht in nächstem Zusammenhange mit der wasserfreien Salicylsäure und der von Gerhardt Salicylid genannten Verbindung, welche derselbe durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron erhielt, und welche, mit Chlornatrium gemengt, nach Verjagung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in der Retorte als weiche zähe Masse zurückbleiben.

Das Salicylid: $C_{14}H_4O_4$, aus der wasserfreien Salicylsäure durch Ausgabe der Elemente von 2 Atomen Wasser entstanden, ist wahrscheinlich nichts anderes als eine Verbindung von wasserfreier Salicylsäure mit jener wasserfreien Lasylsäure, welche Doppelverbindung dann, wie wir gefunden haben, in Kohlensäure und lasylsaures Phenyloxyd zerfällt:



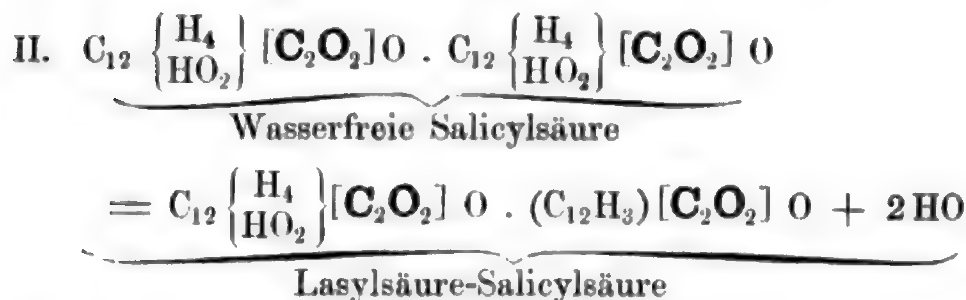
$$\text{I.}\quad 3\left(\text{NaO}\ .\ C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O\right) + PO_2\,Cl_3$$

Salicylsaures Natron



$$= 3\,\text{NaO}\ .\ PO_5 + 3C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O$$

Wasserfreie Salicylsäure

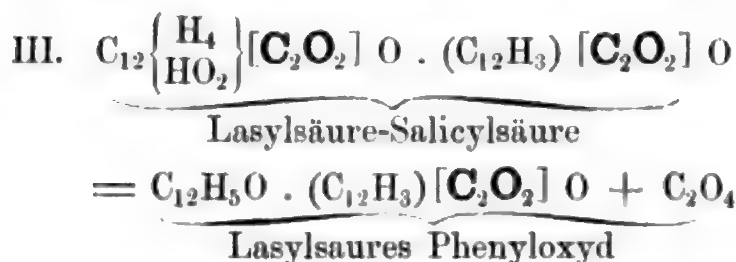


$$\text{II.}\quad C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\,O\ .\ C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O$$

Wasserfreie Salicylsäure

$$= C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O\ .\ (C_{12}H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\ O + 2\,HO$$

Lasylsäure-Salicylsäure



$$\text{III.}\quad C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O\ .\ (C_{12}H_3)\,[\mathbf{C_2O_2}]\ O$$

Lasylsäure-Salicylsäure

$$= C_{12}H_5O\ .\ (C_{12}H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\ O + C_2O_4$$

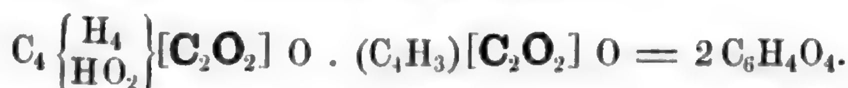
Lasylsaures Phenyloxyd

Die Lasylsäure, welche den Gegenstand einer nächsten Untersuchung bildet (siehe S. 150), steht zur Salicylsäure in der nämlichen Relation, wie

die Acrylsäure: $HO\ .\ (C_4H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\ O$

zur Milchsäure: $HO\ .\ C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O$

Wahrscheinlich ist auch das durch Erhitzen der wasserfreien Milchsäure entstehende Lactid: $C_6H_4O_4$ nichts Anderes, als eine Doppelverbindung von Acrylsäure und Milchsäure:



$$C_4\begin{Bmatrix}H_4\\HO_2\end{Bmatrix}[\mathbf{C_2O_2}]\ O\ .\ (C_4H_3)[\mathbf{C_2O_2}]\ O = 2\,C_6H_4O_4.$$

Herr Claus ist soeben mit der Untersuchung dieser Frage im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Es ist S. 163 bemerkt, dass durch so lange fortgesetztes Eintröpfeln von Jodtinctur in die kalte wässerige Lösung des baryumsalicylsauren Baryts, bis die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, ein Gemenge von Salicylsäure und verschiedenen Jodsalicylsäuren, grösstentheils an Baryt gebunden, erhalten wird, welche auf Zusatz von Salzsäure niederfallen. Durch wiederholtes Auskochen dieses Niederschlags mit Wasser und Umkrystallisiren gelang

es nicht, ein reines Product zu gewinnen. Der erste wässerige Auszug ist besonders reich an Salicylsäure, die späteren enthalten mehr Mono- und Dijodsalicylsäure, und das zuletzt ungelöst Bleibende besteht der Hauptsache nach aus Trijodsalicylsäure. Ueberhaupt zeichnen sich die Jodsalicylsäuren durch ihre Schwerlöslichkeit aus, welche mit dem Jodgehalt zunimmt, so dass die Trijodsalicylsäure in heissem Wasser fast unlöslich ist.

Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung der durch die Analysen verschiedener Portionen jenes Säuregemisches gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente:

Kohlenstoff	Wasserstoff
57,7	4,2
53,1	3,8
27,5	1,9
27,1	1,8
25,8	—
24,7	1,5
14,6	0,7

Es enthält aber die

Salicylsäure	60,9	Proc. C	und	4,3	Proc. H
Monojodsalicylsäure	31,4	„ „	„	1,9	„ „
Dijodsalicylsäure	21,5	„ „	„	1,0	„ „
Trijodsalicylsäure	16,2	„ „	„	0,5	„ „

Es ist uns demnach, wie obige Zahlen ausweisen, nicht gelungen, aus dem Gemenge der verschiedenen Jodsalicylsäuren eine reine Verbindung darzustellen.

Wir haben über das Verhalten des Jods gegen Salicylsäure noch folgende weitere Beobachtung gemacht. Während Jod auf wässerige Salicylsäure, wie auch auf die Lösung des salicylsauren Baryts bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ausübt, werden sie beim Kochen damit leicht verändert, wobei nicht näher untersuchte Producte entstehen, welche den Chlorphenylsäuren ungemein ähnlich riechen und wahrscheinlich Jodphenylsäuren enthalten.

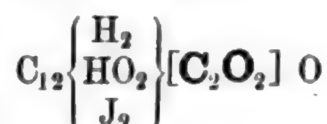
Schmilzt man in einem Kolben ein durch Zusammenreiben bereitetes inniges Gemenge von 1 Aeq. trockner Salicylsäure und 2 Aeq. Jod, und behandelt hernach die durch Jod schwarz gefärbte geschmolzene Masse mit wässeriger Kalilauge, so geht ein Gemenge von verschiedenen Jodsalicylsäuren in Lösung und es bleibt ein rother amorpher Körper zurück vom Ansehen des rothen Phosphors, welcher in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Alkalien und Säuren unlöslich ist und selbst von rauchender Schwefelsäure nicht verändert wird, in Schwefelkohlenstoff aber mit prachtvoll rother

Farbe leicht sich löst. Beim Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet er sich unverändert wieder ab. Die Analyse der nachher bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

0,515 Grm. gaben 0,409 Grm. Kohlensäure und 0,035 Grm. Wasser.
0,485 Grm. in einer Verbrennungsröhre durch Glühen mit Aetzkalk zersetzt, gaben 0,600 Grm. Jodsilber. Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	22,0	21,6
H_3	3	0,78	0,78
J_2	254	66,6	66,8
O_5	40	10,6	—
	381	100,0	

Der rothe Körper hat demnach die Zusammensetzung der zweifach-jodirten wasserfreien Salicylsäure:



$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\J_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\ O$$

Es ist bemerkenswerth, dass bei jenem Zusammenschmelzen von Jod und Salicylsäure Jodwasserstoffsäure nicht entbunden wird. Der eine von uns wird diese Verhältnisse und namentlich die rothe Verbindung weiter untersuchen.

Bildung der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat.

Nachdem wir schon in den Annalen der Chemie Bd. CXIII, S. 126 kurz mitgetheilt haben, dass das Phenyloxydhydrat beim Auflösen von Natrium in einem Kohlensäurestrom theilweise in Salicylsäure übergeht, geben wir nachstehend eine ausführlichere Beschreibung des zur Erlangung einer möglichst reichlichen Ausbeute von uns eingeschlagenen Verfahrens und der dabei gemachten Beobachtungen.

Leitet man einen continuirlichen Strom von trockner Kohlensäure in gelinde erhitztes chemisch reines Phenyloxydhydrat, welches den Boden einer Digerirflasche höchstens 1 Zoll hoch bedeckt, und wirft in dieses kleine Stücke von Natrium, so erfolgt die Auflösung des letzteren unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und unter Entbindung von Wärme, wodurch ein Theil des Phenyloxydhydrats abdunstet. In einem gewissen Stadium der gegenseitigen Einwirkung wird die Flüssigkeit trübe, setzt alsbald einen krystallinischen Niederschlag ab und verdickt sich in dem Maasse, dass das

Natrium nur schwierig noch sich auflöst. Man muss dann die Masse unter stetem gelinden Erhitzen mit einer kleinen Spiritusflamme beständig umrühren, und darf überhaupt nur so viel Natrium zusetzen, dass, wenn die Flüssigkeit sich verdickt, noch wenig davon ungelöst ist. Zuletzt hat man nach gut geleiteter Operation einen schneeweissen steifen Brei, aus salicylsaurem Natron, phenyloxydkohlensaurem Natron und etwas unverändertem Phenyloxydhydrat bestehend.

Die Masse wird mit Wasser übergossen und dann mit so viel Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt. Durch diese Säure wird das phenyloxydkohlensaure Natron in Kohlensäure, welche entweicht, und Phenyloxydhydrat zersetzt, in welchem letzteren die grösste Menge der aus dem salicylsauren Natron durch die Salzsäure gleichfalls ausgeschiedenen Salicylsäure gelöst bleibt. Um die Salicylsäure daraus auszuziehen und von dem Phenyloxydhydrat möglichst gut zu trennen, haben wir das Ganze mit einer gesättigten wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss wiederholt tüchtig durchgeschüttelt, die wässerige, noch alkalisch reagirende Lösung vom Phenyloxydhydrat möglichst gut getrennt und dann durch Kochen eingeengt. Dabei verflüchtigt sich alles noch beigemengte Phenyloxydhydrat, von welchem das kohlensaure Ammoniak überhaupt nur äusserst wenig löst.

Sobald bei fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit anfängt schwach sauer zu reagiren, filtrirt man sie von etwas ausgeschiedenem dunklem Harz ab und versetzt mit Salzsäure, wodurch ein reichlicher Niederschlag von noch etwas gefärbter Salicylsäure entsteht. Derselbe wird kalt abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und nochmals in heissem Wasser nach Zusatz von sehr wenig Thierkohle gelöst. Aus dem heissen Filtrat setzt sich dann die reine Säure während des Erkaltens farblos ab.

Sie besitzt alle Eigenschaften der Salicylsäure, ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig, erzeugt mit Eisenchlorid die intensiv violette Färbung, schmilzt bei 159° C., erstarrt wieder bei 157° C. und giebt beim Erhitzen mit Aetzbaryt Phenyloxydhydrat aus.

0,400 Grm., mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,895 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser. Daraus berechnen sich 61,0 Proc. Kohlenstoff und 4,4 Proc. Wasserstoff. Das Salicylsäurehydrat enthält 60,9 Proc. Kohlenstoff und 4,3 Proc. Wasserstoff.

Die Salicylsäure bildet sich auch, wenn man in eine klare Lö-

sung von Phenyloxyd-Natron (durch Auflösen von Natrium in Phenyloxydhydrat bereitet) in Phenyloxydhydrat unter Erwärmen Kohlensäure leitet. Doch entsteht unter diesen Verhältnissen nur wenig, jedenfalls viel weniger Salicylsäure, als nach dem erst beschriebenen Verfahren. — Es beruht demnach die Bd. CXIII, S. 126 der Annalen der Chemie von uns gemachte, dem eben Mitgetheilten widersprechende Angabe auf einem Irrthume, welcher durch die damals verwandte sehr geringe Menge des Materials veranlasst wurde.

Kresotinsäure.

Behandelt man reines, im Kohlensäurestrom constant bei 203° C. siedendes Kresyloxydhydrat genau so wie zuvor das Phenyloxydhydrat mit Natrium und Kohlensäure, so treten dieselben Erscheinungen ein. Das feste Product ist ein Gemisch von kresyloxydkohlensaurem und kresotinsaurem Natron, woraus man die Kresotinsäure nach dem obigen Verfahren leicht rein gewinnt.

Sie krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung beim langsamen Erkalten in schönen grossen und meist noch besser ausgebildeten Prismen, wie die Salicylsäure, ist wie es scheint in kaltem Wasser noch schwerer löslich, als diese, leicht löslich in Alkohol und Aether und giebt mit Eisenchlorid die nämliche intensiv violette Färbung, wie jene. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Kresyloxydhydrat.

0,272 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,630 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser, woraus sich folgende procentische Zusammensetzung berechnet:

	berechnet		gefunden
C_{16}	96	63,1	63,1
H_8	8	5,3	5,4
O_6	48	31,6	—

Unsere Ansichten über die Zusammensetzung der Kresotinsäure:



$$HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix} \right\} [C_2O_2] O$$

und ihre Entstehung aus dem Kresyloxydhydrat haben wir bereits S. 166 und 168 dargelegt.

Die Kresotinsäure schmilzt, wie wir durch wiederholte, mit besonderer Sorgfalt angestellte Versuche ermittelten, bei 153° C., also bei einer um 6° C. niedrigeren Temperatur, als die Salicylsäure, und

erstarrt wieder bei 144° C. Ein Gemenge von Kresotinsäure und Salicylsäure, welches durch Behandlung von unreinem Phenyloxydhydrat (nämlich von einem solchen, welches noch Kresyloxydhydrat enthielt) mit Natrium und Kohlensäure dargestellt war, und dessen Analyse 62,4 Proc. Kohlenstoff und 4,8 Proc. Wasserstoff ergab, zeigte einen Schmelzpunkt von nur 139° C. Eine ähnliche Mischung durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Kresotinsäure und 4 Theilen Salicylsäure erhalten, schmolz bei 145° C. — Es hat also auch hier, wie bei den Gemischen fetter Säuren beobachtet ist, ein Gemenge von Salicylsäure und Kresotinsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt, als jeder der beiden Gemengtheile für sich. Darin aber weichen jene beiden Säuren von den festen fetten Säuren ab, dass ihre Schmelztemperatur mit dem Kohlenstoffgehalt nicht zu-, sondern abnimmt. Die sogleich zu beschreibende homologe Thymotinsäure, mit 22 Atom Kohlenstoff, schmilzt sogar bei einer noch viel niedereren Temperatur, nämlich bei 120° C.

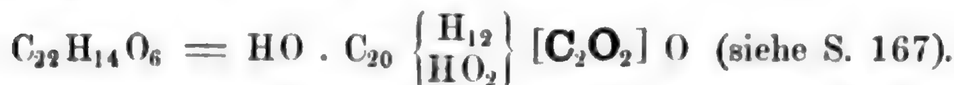
Thymotinsäure.

Reines, bei 230° C. siedendes Thymyloxydhydrat, mit Natrium im Kohlensäurestrom gerade so behandelt, wie vorhin bei der Darstellung der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat angegeben ist, verwandelt sich in eine zähe, gelblichbraun gefärbte Masse, ein Gemenge von thymyloxydkohlensaurem und thymotinsaurem Natron. Durch Zersetzung derselben mit verdünnter Salzsäure, Schütteln mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak und Einkochen der vom Thymyloxydhydrat getrennten wässerigen Salzlösung bis zum Eintreten einer schwach sauren Reaction erhält man eine ziemlich klare Lösung von thymotinsaurem Ammoniak, welche nach der Filtration mit Salzsäure versetzt, stark milchig weiss wird und hernach, unter Ausscheidung der Säure in weissen Flocken sich klärt. Derselben ist meist noch eine geringe Menge gefärbtes Harz beigemengt, von welchem sie nicht gut durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser getrennt werden kann, weil sie in diesem äusserst schwierig sich löst. Es gelingt aber bei ihrer Flüchtigkeit, sie durch Destillation mit Wasser zu reinigen. Sie geht dabei mit den Wasserdämpfen schneeweiss theils in die Vorlage über, theils setzt sie sich in dem Kühlrohr krystallinisch ab. Hernach auf ein Filter gebracht, zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Wasserbade getrocknet, bildet sie eine aus kleinen Kryställchen bestehende, seideglänzende, sehr lockere Masse. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

0,1965 Grm. gaben 0,490 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser = 68,0 Proc. Kohlenstoff und 7,3 Proc. Wasserstoff.

0,273 Grm. gaben 0,680 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser = 67,9 Proc. Kohlenstoff und 7,3 Proc. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



$$C_{22}H_{14}O_6 = HO \,.\, C_{20}\left\{\begin{matrix} H_{12} \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$ (siehe S. 167).

	berechnet		gefunden	
C_{22}	132	68,0	68,0	67,9
H_{14}	14	7,2	7,3	7,3
O_6	48	24,8	—	—
	194	100,0		

Die Thymotinsäure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, und auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich. Der gelöste Theil krystallisirt daraus bei raschem Erkalten in sehr kleinen weissen, bei langsamem Erkalten in sehr langen, äusserst zarten und feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 120° C. und dehnt sich beim Erstarren aus. Beim Kochen mit Wasser verbreitet sie stechend riechende Dämpfe. — Uebergiesst man die Säure mit verdünntem Eisenchlorid und lässt das Gemenge an einem warmen Orte einige Zeit stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach schön blau. Die neutrale wässerige Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Eisenchlorid sogleich prachtvoll tief-blau gefärbt.

Die Thymotinsäure lässt sich leicht unverändert sublimiren, beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Thymyloxydhydrat.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit essigsaurem Bleioxyd scheidet sich thymotinsaures Bleioxyd als voluminös flockiger amorpher Niederschlag aus. Das Kupferoxydsalz, auf gleiche Weise dargestellt, fällt mit schmutziggelber Farbe, das Silbersalz als flockig-käsige Masse nieder.

Der thymotinsaure Baryt, durch Auflösen der Säure in heissem Barytwasser erhalten, krystallisirt nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Abdampfen der klar filtrirten Flüssigkeit in schönen grossen Tafeln. Auch nach dem Vermischen mässig concentrirter wässeriger Lösungen von thymotinsaurem Ammoniak und Chlorbaryum krystallisirt es nach einiger Zeit in dünnen Blättchen aus.

XVI.

Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

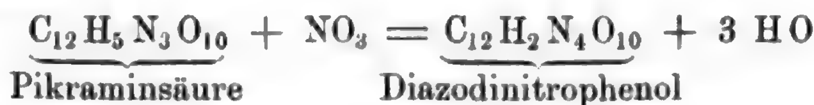
von Peter Griess.

Zweite Abhandlung.

(Annalen der Chemie, Bd. 117, S. 1; 1861.)

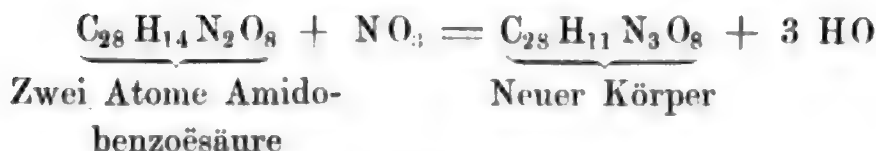
In dem ersten Theile dieser Arbeit (s. S. 74) habe ich einige Verbindungen beschrieben, welche durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidosäuren aus der Phenylgruppe entstehen und dabei drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff austauschen. Ich habe dieses Verhalten bei ähnlich constituirten Körpern und anderen Gruppen studirt und mehrere bemerkenswerthe Producte erhalten, von denen ich vorerst nur diejenigen näher beschreiben will, welche sich von Amidosäuren aus der Familie der aromatischen Säuren ableiten.

Obwohl auch bei diesen Körpern die gedachte Reaction in ähnlicher Weise, wie früher beobachtet, verläuft, so zeigt sich doch insofern ein wesentlicher Unterschied, dass nicht gleiche Atome salpetrige Säure und Amidosäure auf einander wirken, sondern dass hier ein Atom salpetrige Säure mit zwei Atomen Amidosäure in Wechselwirkung tritt. Während sich das Diazodinitrophenol nach der Gleichung bildet:



$$\underbrace{C_{12}H_5N_3O_{10}}_{\text{Pikraminsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}H_2N_4O_{10}}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 3\,HO$$

geschieht die Einwirkung der salpetrigen Säure z. B. auf Amidobenzoësäure im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neuer Körper}} + 3\,HO$$

Die auf letztere Art entstehenden Verbindungen haben im Allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften der in der ersten Abhandlung beschriebenen Körper, ausserdem zeigen sie noch manche Eigenthümlichkeiten, welche zum Theil in der complicirteren Zusammensetzung derselben begründet sind, und sich besonders durch eine grössere Anzahl von Zersetzungsprocessen manifestiren. Ich unterlasse es, über diese Beziehungen jetzt schon ausführlicher mich zu verbreiten, und gebe zuvörderst eine specielle Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften einer dieser Substanzen, der

Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Die Darstellung dieses Körpers ist nur wenig verschieden von der des Diazodinitrophenols. Sie geschieht durch Einleiten eines Stromes salpetriger Säure in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung reiner Amidobenzoësäure[1]): $(C_{14}H_5(NH_2)O_4)$. Nach einigen Augenblicken verschwindet die weinrothe Farbe der Lösung, und sofort, oft jedoch erst kurze Zeit nachher, beginnt die Ausscheidung eines orangegelben krystallinischen Körpers, dessen Menge sich rasch vermehrt. Die dabei auftretende Wärme sucht man durch Abkühlen mit kaltem Wasser zu mässigen. Ist alle Amidobenzoësäure in die neue Verbindung umgewandelt, welcher Zeitpunkt dann eingetreten ist, wenn die Menge des ausgeschiedenen gelben Körpers nicht mehr zunimmt, so unterbricht man die Operation[2]) und sam-

---

[1]) Die Amidobenzoësäure erhält man am leichtesten auf die Weise, dass man Nitrobenzoësäure in viel überschüssigem starkem wässerigem Ammoniak löst und die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Nitrobenzoësäure wird hierbei ohne Erwärmen und ausserordentlich viel leichter reducirt, als wenn man nach Gerland's Angabe in die kochende ammoniakalische Lösung derselben Schwefelwasserstoff leitet. Die so entstandene Amidobenzoësäure wird dann wie gewöhnlich weiter gereinigt.

[2]) Bis hierher hat sich kaum eine Spur Stickgas entwickelt. Setzt man jedoch das Einleiten der salpetrigen Säure fort, so macht sich namentlich beim Erwärmen bald eine Gasentbindung bemerkbar, und in dem Maasse als diese zunimmt, verschwindet der neugebildete Körper wieder und die vorher gelbe Farbe des Alkohols verwandelt sich, in Folge der Bildung neuer Zersetzungsproducte, in ein tiefes Braunroth.

melt die neue Verbindung auf einem Filter, um sie von der Mutterlauge zu befreien. Durch öfteres Auswaschen mit warmem Alkohol, bis dieser beinahe farblos abläuft und kaum noch Spuren eines Körpers in Lösung nimmt, erhält man sie vollkommen rein.

Auch eine wässerige Lösung von Amidobenzoësäure scheidet beim Einleiten von salpetriger Säure den neuen Körper aus, jedoch ist diese Darstellungsmethode kaum anzuempfehlen, da sie nie ein so schönes und reines Product liefert, wie erstere.

Dagegen empfiehlt sich folgendes Verfahren ausserordentlich, namentlich wenn man mit nicht zu grossen Quantitäten arbeitet. Es gründet sich auf die Beobachtung, dass nicht allein die freie salpetrige Säure, sondern auch ihre Aether dieselbe Reaction auf Amidobenzoësäure ausüben.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Salpeteräther, welche man sich zu diesem Zwecke einfach dadurch bereitet, dass man Alkohol in der Kälte mit salpetriger Säure sättigt, mit einer Auflösung von Amidobenzoësäure in Alkohol, so erfolgt in der Kälte kaum eine Veränderung, bei gelindem Erwärmen jedoch, etwa bis auf 30^0, ändert sich alsbald die weinrothe Farbe der Mischung in Gelb um, und sogleich scheidet sich die neue Verbindung in grosser Menge, in der Regel in gelben mikroskopischen Nadeln ab, welche man durch Waschen mit Alkohol völlig rein erhält.

Reines salpetrigsaures Aethyloxyd, sowie auch salpetrigsaures Amyloxyd, bewirken durchaus dieselben Erscheinungen.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz im Wasserbade getrocknet.

I. 0,239 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,5192 Grm. C_2O_4 = 59,24 Proc. C und 0,0908 Grm. HO = 4,22 Proc. H.

II. 0,3905 Grm. mit Kupferoxyd und später im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,8445 Grm. C_2O_4 = 58,98 Proc. C und 0,1530 Grm. HO = 4,35 Proc. H.

III. 0,267 Grm. auf dieselbe Art verbrannt gaben 0,579 Grm. C_2O_4 = 59,14 Proc. C und 0,1005 Grm. HO = 4,18 Proc. H.

IV. 0,390 Grm. gaben nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung 44,8 CC. Stickstoff von 0^0 unter 760^{mm} Druck, welche 0,05629 Grm. wiegen = 14,41 Proc.

V. 0,1523 Grm. gaben 17,7 CC. Stickstoff[1]) von 0^0 unter 760^{mm} Druck = 0,022241 Grm. = 14,6 Proc.

VI. 0,473 Grm. gaben 54,1 CC. Stickstoff von 0^0 unter 760^{mm} Druck = 0,067971 Grm. = 14,37 Proc.

---

[1]) Alle ausserdem zur Berechnung des Stickstoffs nöthigen Elemente sind aus Bunsen's „Gasometrische Methoden" entnommen.

Aus diesen Daten berechnen sich nachstehende Procente:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	59,24	58,98	59,14	—	—	—	59,12
H	4,22	4,35	4,18	—	—	—	4,25
N	—	—	—	14,41	14,60	14,37	14,46

Diese Zahlen führen zu der Formel:

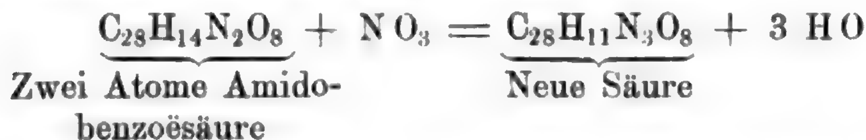


$$C_{28}H_{11}N_3O_8$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

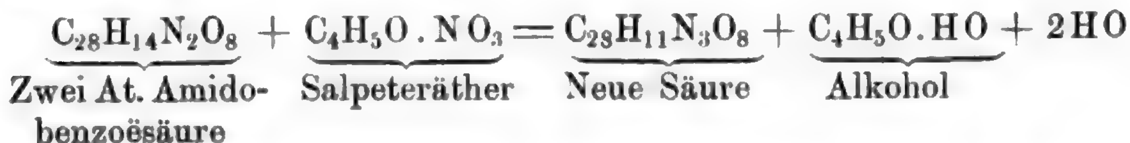
	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	58,94	59,12
H_{11}	11	3,86	4,25
N_3	42	14,74	14,46
O_8	64	22,46	—
	285	100,00	

Diese Zusammensetzung berechtigt zu der Annahme, dass sich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (wie ich vorläufig diese Verbindung genannt habe) nach folgender Gleichung bildet:



$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neue Säure}} + 3\,HO$$

oder bei Anwendung von salpetrigsaurem Aethyloxyd nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{Zwei At. Amidobenzoësäure}} + \underbrace{C_4H_5O\,.\,NO_3}_{\text{Salpeteräther}} = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{C_4H_5O\,.\,HO}_{\text{Alkohol}} + 2HO$$

In der That kann man die Operation so leiten, dass die Menge der erhaltenen neuen Verbindung fast ganz dieser theoretischen Voraussetzung entspricht. In der Regel jedoch treten zugleich noch andere Producte in wechselnder Menge auf, deren Bildung meistens durch einen Ueberschuss von salpetriger Säure veranlasst wird und auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

Man erhält die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entweder in krystallinischen Körnern, oder in kleinen Krystallen von schön orangegelber Farbe, welche unter dem Mikroskop als kleine Prismen erscheinen. Sie ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform beinahe unlöslich, und lässt sich daher aus diesen Lösungsmitteln nicht wohl umkrystallisiren. Mineralsäuren lösen sie zwar, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht auf. aber sie kann daraus nicht unverändert abge-

schieden werden. Löst man sie in kalter Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit und versetzt diese Lösungen mit einer Säure, so fällt sie als gelbe gelatinöse Masse unverändert wieder aus.

Sie kann ohne Zersetzung bei 100° C. getrocknet werden, erst gegen 180° C. zerlegt sie sich und verpufft in Folge einer raschen Gasentbindung.

Obwohl die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure eine ziemlich schwache Säure ist und mit Leichtigkeit durch Essigsäure aus ihren Lösungen gefällt wird, so neutralisirt sie doch die stärksten Alkalien vollständig und treibt auch die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus.

Die Darstellung der Salze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ist mit eigenthümlichen Schwierigkeiten verbunden, welche hauptsächlich in der leichten Umsetzungsfähigkeit der Säure ihren Grund haben. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und, obwohl trocken von grosser Beständigkeit, so erleiden sie in Lösung zum Theil leicht eine Zersetzung, welche sich durch eine Stickgasentwicklung bemerklich macht. Mit den Erdalkalien und Metalloxyden giebt die Säure schwer lösliche oder ganz unlösliche Niederschläge. Die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure verbindet sich zwar immer mit zwei Atomen Metalloxyd, doch kann sie, wenn man unter einer zweibasischen Säure eine solche versteht, die ein zweiatomiges Radical enthält und fähig ist, zwei Reihen von Salzen (saure und neutrale) zu bilden, nicht als zweibasische Säure aufgefasst werden, da sie keine dieser beiden Bedingungen erfüllt. Sie lässt sich viel eher als eine Doppelsäure betrachten, wie später näher erörtert werden wird.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Kali, $C_{28}H_9Ka_2N_3O_8$. — Man erhält dasselbe durch Auflösen von ein Aequivalent der Säure in der ungefähr 60 bis 90° C. warmen Lösung von genau 1 Aequivalent kohlensaurem Kali, $2\,KO . C_2O_4$. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des gebildeten Salzes in undeutlichen gelblichweissen Krystallen aus. Versucht man auch den Rest durch Concentriren der Mutterlauge zu gewinnen, so tritt in der Regel alsbald eine heftige Gasentwicklung ein, verursacht durch gelöst gewesene Kohlensäure und entweichendes Stickgas. Das Auftreten des letzteren ist von einer Farbenveränderung begleitet, indem die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung in tiefes Braunroth übergeht. Dieses ist immer ein sicheres Zeichen, dass die ursprüngliche Säure resp. Salz eine Zersetzung erfährt. Diese Erscheinung war mir um so auffallender, als ich früher eine ziemliche Beständigkeit des reinen Salzes in wäs-

seriger Lösung beobachtet hatte. Nach mehreren vergeblichen Erklärungsversuchen habe ich mich schliesslich zu der Annahme bequemen müssen, dass die nach obiger Darstellungsmethode entweichende Kohlensäure zwei Atome des äusserst lose gebundenen Stickstoffs gewissermaassen mit sich reisst und so das Zerfallen der ursprünglichen Säure bewirkt. Diese Ansicht findet eine Stütze in der Beobachtung, dass bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von kohlensaurem Kali obige Zersetzungserscheinung nicht eintritt, indem hier alle freiwerdende Kohlensäure Gelegenheit findet, sich mit dem überschüssigen kohlensauren Kali zu doppelt-kohlensaurem Salz zu vereinigen. Demnach empfiehlt sich folgendes Verfahren als die sicherste Methode zur Darstellung des Kalisalzes. Man löst eine beliebige Menge der Säure in viel überschüssigem, wässerigem, kohlensaurem Kali, welches auf ungefähr 80° C. erwärmt ist. Beim Erkalten scheidet sich sogleich eine Menge ausserordentlich kleiner nadelförmiger Krystalle von gelblichweisser Farbe ab, welche, wenn sie in der Mutterlauge schwimmen, einen lebhaften Farbenschiller zeigen. Diese werden von der Flüssigkeit getrennt und durch wiederholtes Eindampfen der letzteren auf dem Wasserbade der Rest gewonnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt man sie vollständig. So erhalten bildet das Salz warzenförmige gelblichweisse Krystalle, während es, wie vorhin bemerkt, aus der alkalischen Lösung in kleinen Nädelchen krystallisirt. Es ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, und unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Lufttrocken verliert es, wenn es bis auf 160° C. erhitzt wird, nichts von seinem Gewichte. In höherer Temperatur verpufft es. Die nachstehenden Analysen bestätigen die angenommene Formel.

I. 0,294 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,496 Grm. C_2O_4 = 46,01 Proc. und 0,065 Grm. HO = 2,46 Proc.

II. 0,522 Grm. bei 110° C. getrocknet gaben 46,4 CC. Stickstoff von 0° und 760^{mm} Druck = 0,0583 Grm. = 11,17 Proc.

III. 0,698 Grm. gaben 0,9582 Grm. Chlorplatinkalium = 21,89 Ka.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	46,54	46,01
H_9	9	2,49	2,46
Ka_2	78	21,61	21,89
N_3	42	11,63	11,17
O_8	64	17,73	—
	361	100,00	

Diazobenzoë - amidobenzoësaures Ammoniumoxyd,

$C_{28}H_9(NH_4)_2N_3O_8$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, welche sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung sehr leicht zersetzen. Es ist schwierig, grössere Quantitäten desselben darzustellen. Die nachfolgende Verbrennung wurde von einer über Schwefelsäure getrockneten Probe ausgeführt.

0,3195 Grm. gaben 0,6065 Grm. C_2O_4 = 51,77 Proc. C und 0,160 Grm. HO = 5,56 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	52,66	51,77
H_{17}	17	5,33	5,56
N_5	70	21,94	—
O_8	64	20,07	—
	319	100,00	

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Natron zeigt in allen seinen Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung mit dem Kalisalz.

Diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryt, $C_{28}H_9Ba_2N_3O_8$, erhält man durch Versetzen des Kalisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt als gelblichweissen krystallinischen Niederschlag. Um diesen zur Analyse vorzubereiten, wird er tüchtig mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz ist beinahe unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

I. 0,527 Grm. bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,767 Grm. C_2O_4 = 39,69 Proc. C und 0,1125 Grm. HO = 2,37 Proc. H.

II. 0,9225 Grm. gaben 0,509 Grm. schwefelsauren Baryt = 32,44 Proc. Ba.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	40,00	39,69
H_9	9	2,14	2,37
Ba_2	137	32,62	32,44
N_3	42	10,00	—
O_8	64	15,24	—
	420	100,00	

Diazobenzoë-amidobenzoësaure Magnesia krystallisirt in gelben, oft kuglich gruppirten Nadeln, welche sich leicht in Wasser lösen.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Silber, $C_{28}H_9Ag_2N_3O_8$, wird erhalten, wenn man die neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silber versetzt, wobei es als grünlichgelbe gelatinöse Masse niederfällt. Es ist durch Auswaschen mit Wasser schwer vollständig von der Mutterlauge zu befreien. Getrocknet und zerrieben ist es ein gelbes, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol

und Aether ganz unlösliches Pulver. Bei 100° C. verändert es sich nicht, in hoher Temperatur verpufft es lebhaft, weshalb die Silberbestimmung sich nicht durch Erhitzen des Salzes ausführen lässt. Dies gelingt aber leicht, wenn man das bei 100° C. getrocknete Salz in verdünnter Salpetersäure löst und das Silber mit Salzsäure fällt.

0,7735 Grm. gaben 0,443 Grm. AgCl = 43,1 Proc. Ag.

Berechnet $C_{28}H_9Ag_2N_3O_8$	Gefunden
Ag = 43,29	43,10

Ueber einige andere Salze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure habe ich noch folgende Beobachtungen gemacht.

Das Kalksalz ist ein gelblichweisser krystallinischer Niederschlag, äusserst ähnlich dem Barytsalz.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Lösung des diazobenzoë-amidobenzoësauren Kalis einen gelbgrünen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Diazobenzoë-amidobenzoësaures Kupferoxyd bildet nach dem Trocknen ein grünliches, amorphes Pulver. Diazobenzoë-amidobenzoësaures Zink ist gelblich, amorph und unlöslich in Wasser.

Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Ich habe nicht versucht, dieselben direct darzustellen, da das Verhalten der salpetrigen Säure zu den Aethern der Amidobenzoësäure eine sichere und ergiebige Methode ihrer Darstellung darbot. Dass die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen nicht etwa nur isomere Körper, sondern die wirklichen Aether der Säure sind, dafür bürgt ihr gesammtes chemisches und physikalisches Verhalten, welches in jeder Beziehung dem der freien Säure correspondirt.

Diazobenzoë-amidobenzoës. Aethyloxyd, $C_{28}H_9(C_4H_5)_2N_3O_8$. — Man stellt diese Verbindung am Besten auf die Weise dar, dass man in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure-Aether $C_4H_5O \cdot C_{14}H_5(NH_2)O_3$ (erhalten durch Reduction des Nitrobenzoësäure-Aethers mit Schwefelammonium) einen Strom salpetriger Säure leitet. Alsbald zeigen sich in der Lösung gelbe Krystalle, welche sich rasch vermehren und bald die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringen, vorausgesetzt, dass man keine zu verdünnte Lösung anwandte. Nach Beendigung der Ausscheidung sammelt man die Krystalle auf einem Filter und befreit sie durch Auswaschen mit kaltem Alkohol vollständig von der Mutterlauge. Löst man sie noch einmal in kochendem Alkohol auf, so erhält man beim Abkühlen des letzteren eine prachtvolle Krystallisation, bestehend aus haarfeinen Nadeln von beinahe goldgelber Farbe. Diese sind unlöslich in Wasser, wogegen sie von kochendem Alkohol und Aether ziemlich leicht aufge-

nommen werden. Sie schmelzen bei 144° C. (uncorrigirt), werden aber erst nach tagelangem Verweilen in niedriger Temperatur wieder vollkommen fest. Bei stärkerem Erhitzen werden sie unter Stickgasentwicklung zersetzt.

Gegen verdünnte Säuren scheint sich der Aether als schwache Base zu verhalten, da er, obwohl schwierig, von denselben gelöst, und durch Zusatz von Ammoniak wieder ausgefällt wird. Indessen möchte es schwierig sein, bestimmte Verbindungen zu erhalten, da es kaum möglich ist, die tiefer eingreifende Zersetzung zu verhüten, welche Säuren so leicht darauf ausüben. Zu den nachfolgenden Analysen wurde die Verbindung bei 100° C. getrocknet.

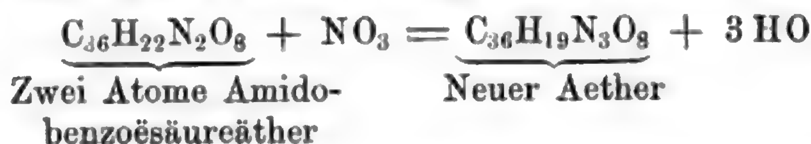
I. 0,3503 Grm. gaben mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd verbrannt 0,8094 Grm. C_2O_4 = 63,02 Proc. C und 0,1787 Grm. HO = 5,67 Proc. H.

II. 267 Grm. gaben 27,7 CC. Stickstoff von 0° und 760mm Druck = 0,03481 Grm. = 13,03 Proc.

Die Zahlen bestätigen die oben aufgestellte Formel, wie folgende Zusammenstellung ausweisst:

	Berechnet		Gefunden
C_{36}	216	63,34	63,02
H_{19}	19	5,57	5,67
N_3	42	12,32	13,03
O_8	64	18,77	—
	341	100,00	

Die Bildung des Aethers erfolgt nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{36}H_{22}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidobenzoësäureäther}} + NO_3 = \underbrace{C_{36}H_{19}N_3O_8}_{\text{Neuer Aether}} + 3\,HO$$

Diazobenzoë-amidobenzoës. Methyloxyd, $C_{28}H_9(C_2H_3)_2N_3O_8$. — Diese Verbindung bildet sich ganz auf dieselbe Weise wie die vorhergehende aus amidobenzoësaurem Methyloxyd ($C_2H_3O . C_{14}H_4(NH_2)O_3$), obwohl ihre Darstellung etwas schwieriger ist. Am besten erhält man dieselbe, wenn man das amidobenzoësaure Methyloxyd in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt. Sie scheidet sich nach Beendigung der Reaction in krystallinischen Kugeln aus, welche in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und sich beim Erkalten desselben entweder in derselben Form, oder in stumpfen lanzettförmigen Krystallen von gelber Farbe wieder absetzen.

In Wasser ist der Aether unlöslich; er schmilzt bei 160° C. (uncorrigirt) und zeigt beim Erstarren dieselbe Eigenthümlichkeit, wie

die vorhergehende Verbindung, welcher er auch in den meisten übrigen Eigenschaften gleicht.

Die Analyse desselben ergab nachfolgende Resultate:

0,206 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,467 Grm. C_2O_4 = 61,82 Proc. C und 0,0923 Grm. HO = 4,98 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	61,34	61,82
H_{15}	15	4,80	4,98
N_3	42	13,41	—
O_8	64	20,45	—
	313	100,00	

Zersetzungsproducte der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Einwirkung der Haloïdsäuren auf dieselbe. — Uebergiesst man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit starker Salzsäure, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung. Erwärmt man jedoch gelinde, so zeigt sich, noch ehe die Temperatur 100° C. erreicht, eine Reaction, welche sich zunächst durch ein Aufschäumen der Masse, bedingt durch eine Entbindung von Stickgas, bemerklich macht. Zu gleicher Zeit verschwindet die ursprüngliche Säure und an deren Stelle tritt ein röthlich gefärbter, krystallinischer Körper. Die Zersetzung ist beendet, sobald die Gasentwicklung aufhört. Lässt man jetzt erkalten, so krystallisirt der röthliche Körper fast vollständig aus. Man trennt denselben durch Filtration von der Mutterlauge, aus welcher man dann beim Eindampfen noch einen zweiten Körper in weissen Krystallen erhält. Den ersteren reinigt man, indem man ihn in viel heissem Wasser löst und mit etwas Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung erhält man eine reichliche Krystallisation zarter weisser Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystalliren vollständig rein sind. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und so leicht flüchtig, dass sie nicht ohne Verlust im Wasserbade getrocknet werden können. Diese Substanz ist eine wohl charakterisirte Säure. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte sie bei der Analyse nachstehende Resultate:

I. 0,3605 Grm. gaben 0,711 Grm. C_2O_4 = 53,79 Proc. C und 0,108 Grm. HO = 3,33 Proc. H.

II. 0,246 Grm. gaben 0,488 Grm. C_2O_4 = 54,1 Proc. C und 0,0775 Grm. HO = 3,5 Proc. H.

III. 0,4825 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,4448 Grm. AgCl = 22,8 Proc. Cl.

Hieraus berechnet sich die Formel der Chlorbenzoësäure: $C_{14}H_5ClO_4$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{14}	84	53,67	53,79	54,10	—
H_5	5	3,19	3,33	3,50	—
Cl	35,5	22,69	—	—	22,80
O_4	32	20,45	—	—	—
	156,5	100,00			

Bekanntlich zeigten Limpricht und Uslar, dass die durch Zersetzung des Chlorbenzoylchlorürs mit Wasser entstehende Chlorbenzoësäure nicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Verbindung ist, welche sich aus Salicylsäure vermittelst Destillation derselben mit Phosphorsuperchlorid und Behandlung des Destillats mit Wasser erzeugt. Die letztere von Chiozza entdeckte Säure wurde in einer neueren Untersuchung von Kolbe und Lautemann (s. S. 170) als eine eigenthümliche Säure unterschieden und Chlorsalylsäure genannt. Krystallform und der bei 152° C. (uncorrigirt) gefundene Schmelzpunkt der nach meiner Methode dargestellten Verbindung bestimmen mich, dieselbe als identisch mit der von Limpricht und Uslar dargestellten Chlorbenzoësäure zu erklären.

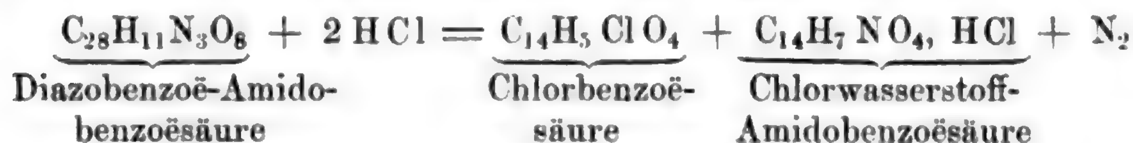
Ich habe oben noch eines zweiten Zersetzungsproductes gedacht, welches sich in der salzsauren Flüssigkeit gelöst findet, aus welcher die Chlorbenzoësäure auskrystallisirt war. Man erhält dasselbe vollkommen rein, wenn man die Salzsäure verdampft, den Rückstand in Alkohol löst, mit Aether fällt und den Niederschlag einigemale umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz stimmt in ihrer Krystallform, ihrem süsssäuerlichen Geschmack und ihrer Fähigkeit, mit Platinchlorid eine schön krystallisirte Verbindung einzugehen, mit der Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure überein, welche Annahme noch durch eine Chlorbestimmung der im Wasserbade getrockneten Verbindung unterstützt wird.

0,496 Grm. gaben 0,396 Grm. AgCl = 19,8 Proc. Cl.

Berechnet $C_{14}H_7NO_4$, HCl	Gefunden[1])
Cl 20,5	19,8

[1]) Ich habe mehrfach Gelegenheit nehmen müssen, diese Verbindung zu analysiren. Der häufig zu niedrig gefundene Chlorgehalt scheint anzudeuten,

Versucht man den Bildungsprocess der beiden eben beschriebenen Producte durch eine Gleichung zu veranschaulichen, so nimmt dieselbe, wenn man nur die empirische Zusammensetzung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure berücksichtigt, folgende einfache Form an:



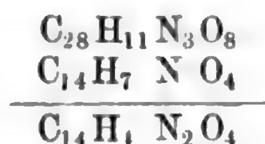
$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} + 2\,HCl = \underbrace{C_{14}H_5\,Cl\,O_4}_{\text{Chlorbenzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_7\,NO_4,\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure}} + N_2$$

In der That entsprechen auch die Mengenverhältnisse der entstehenden Zersetzungsproducte einigermaassen dieser Gleichung, wie nachfolgende Bestimmung des freiwerdenden Stickstoffs ergiebt. Die Substanz wurde in einem langhalsigen Kochkölbchen, nachdem daraus durch einen Kohlensäurestrom alle Luft verdrängt war, mit einer hinreichenden Menge Salzsäure übergossen. Die beim Kochen entweichenden Gase wurden dann durch ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Gasleitungsrohr in einer calibrirten Röhre über Kalilauge aufgefangen. Nachdem in diese auch die im Entwicklungskölbchen nach Beendigung der Reaction verbleibenden Gase durch einen frischen Strom Kohlensäure getrieben waren, erwies sich der nach der Absorption der Kohlensäure verbleibende Rückstand als reiner Stickstoff.

1,06 Grm. bei 100^0 C. getrocknet gaben mit Salzsäure zersetzt 75 CC. Stickgas von 0^0 und 760^{mm} Druck = 8,9 Proc.

Nach obiger Zersetzungsgleichung sollten 9,9 Proc. erhalten werden.

Obige Thatsachen gewähren der Annahme eine kräftige Stütze, dass Amidobenzoësäure in der neuen Säure als solche enthalten sei. Zieht man die Formel derselben von der der ursprünglichen Verbindung ab, so bleibt ein Rest von der Gestalt $C_{14}H_4N_2O_4$.

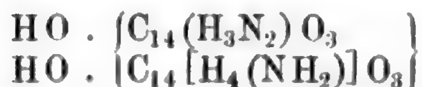


$$\begin{array}{l} C_{28}H_{11}N_3O_8 \\ C_{14}H_7\ N\ O_4 \\ \hline C_{14}H_4\ N_2O_4 \end{array}$$

Dieser Rest lässt sich als Benzoësäure betrachten, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff vertreten sind; die ursprüngliche Verbindung aber würde sich als eine Doppelsäure von Diazobenzoësäure und Amidobenzoësäure herausstellen und ihr demgemäss folgende Formel zukommen:

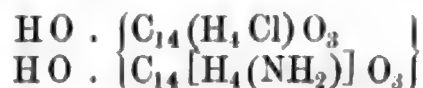
---

dass dieselbe leicht eine geringe Menge Salzsäure beim Umkrystallisiren verliert.



$$\left.\begin{matrix} HO\ .\ C_{14}(H_3N_2)\,O_3 \\ HO\ .\ C_{14}[H_4(NH_2)]\,O_3 \end{matrix}\right\}$$

Wirklich bin ich geneigt, dieser Betrachtungsweise einigen Werth beizulegen, da sie nicht allein die eben besprochene Zersetzung mit Salzsäure ungezwungen erklärt, sondern auch den Bildungsprocess der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit dem derjenigen Körper in einige Uebereinstimmung bringt, welche im ersten Theile dieser Untersuchung beschrieben wurden. Ich zeigte daselbst, dass das Diazodinitrophenol sich einfach durch den Austausch von drei Atomen Wasserstoff gegen 1 Atom Stickstoff aus Pikraminsäure erzeugt. Auch hier erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure zunächst auf ein Atom Amidobenzoësäure, welche dabei drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff austauscht. An die so erzeugte Diazobenzoësäure lagert sich dann ein unverändertes Atom Amidobenzoësäure an, und indem sich zu gleicher Zeit die Basicität beider Verbindungen addirt, resultirt die neue Doppelsäure. Dieselbe zeigt jedoch nur eine geringe Beständigkeit, namentlich giebt der eine Bestandtheil, die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$, mit grosser Leichtigkeit seine beiden Atome Stickstoff ab, was sofort ein vollständiges Zerfallen des äusserst lockeren Baues der Verbindung weiter zur Folge hat. Eben diese beiden einatomigen Stickstoffelemente sind es, worauf die Einwirkung der Salzsäure sich zunächst erstreckt. Sie entweichen als Gas, während ihre Stelle von den Bestandtheilen eines Atoms Salzsäure ausgefüllt wird. Folgerecht müsste zunächst eine Verbindung von der Formel



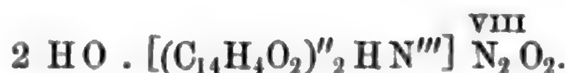
$$\left.\begin{matrix} HO\ .\ C_{14}(H_4\,Cl)\,O_3 \\ HO\ .\ C_{14}[H_4(NH_2)]\,O_3 \end{matrix}\right\}$$

entstehen, allein diese scheint keinen Bestand zu haben, sondern zerfällt im Momente ihrer Bildung in die beiden Glieder $C_{14}(H_5Cl)O_4$ (Chlorbenzoësäure) und $C_{14}[H_5(NH_2)]O_4$ (Amidobenzoësäure), welche letztere noch mit einem Atom Salzsäure in weitere Verbindung tritt.

Hieraus erhellt zugleich, dass der Begriff „Atomigkeit“ von sehr relativer Bedeutung ist. Die salpetrige Säure, indem sie auf Amidobenzoësäure einwirkt, überlässt dieser ihr Atom Stickstoff für drei Atome Wasserstoff. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ jedoch werden beide Atome Stickstoff, sowohl der eben für drei Atome Wasserstoff eingetretene, als auch der ursprünglich als Amid in der Amidobenzoësäure vorhandene, durch den Einfluss der salpetrigen Säure aber in andere Verbindungsweise gebrachte Stickstoff durch ein Atom Chlor und ein Atom

Wasserstoff vertreten, woraus unzweideutig hervorgeht, dass der Stickstoff in jener Verbindung als einatomiges Element fungirt.

Obschon hiernach die verschiedene Atomigkeit des Stickstoffs kaum noch bezweifelt werden kann, so habe ich doch bezüglich der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure noch einige weitere Stützen für diese Annahme gewinnnen wollen. Zugleich wünschte ich neues Material zu sammeln, um den Werth einer Ansicht abschätzen zu können, welche ich früher [1]) einmal über die Constitution der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure vermuthungsweise ausgesprochen habe. Bekanntlich hat Hofmann [2]) alle Körper organischer Natur, welche Stickstoff, und zwar nicht in der Form von NO_5, NO_4 u. s. w. enthalten, durchweg von den Typen NH_3 und $HO . NH_4O$ beziehungsweise deren Multipla abgeleitet. Wendet man diese Methode der Formulirung auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure an, so stellt sich dieselbe am einfachsten als ein saures Diammoniumoxydhydrat von folgender Formel heraus:



$$2\,HO\,.\,[(C_{14}H_4O_2)''_2\,H\,N''']\,\overset{VIII}{N_2}\,O_2.$$

So wenig nun auch diese Auffassungsweise mit dem vorher beschriebenen Verhalten der Salzsäure zu der in Rede stehenden Verbindung in Einklang zu bringen ist, so erscheint doch ihr Bildungsprocess, wenn man die Amidobenzoësäure als



$$HO\,.\,[(C_{14}H_4O_2)''\,H_2]\overset{IV}{N}O$$

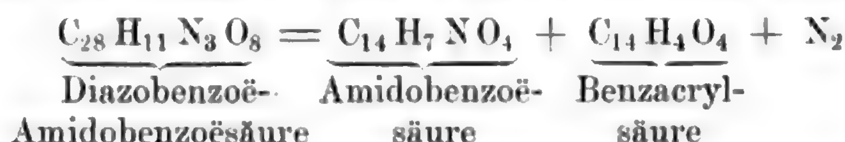
betrachtet, als ein höchst einfacher. Es würden in zwei Atomen der letzteren drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiatomigen Stickstoffs vertreten, und dieser gewissermaassen als Band dienen, die beiden verbleibenden Atomgruppen der Amidosäure an einander zu ketten. — Folgende Versuche erweisen jedoch die Unzulässigkeit dieser Vorstellungsweise.

Erhitzt man die trockene Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in einem ähnlichen Apparate, wie Seite 201 beschrieben ist, nachdem derselbe ganz mit Kohlensäure gefüllt ist, so bemerkt man, wenn die Temperatur 180 bis 190° C. erreicht hat, plötzlich eine heftige Reaction, welche bei Anwendung von etwas viel Substanz einer kleinen Explosion gleicht. In demselben Momente entweichen Ströme von Gas, welches sich in dem Messrohre sammelt; der Hals des Gefässes, welches die Substanz enthält, füllt sich mit einem Sublimat weisser Krystalle an und auf dem Boden desselben bleibt eine geschmolzene

---

[1]) Compt. rend. T. XLIX, p. 77. — [2]) On Ammonia and its Derivatives.

Substanz zurück. Das Gas erwies sich als reiner Stickstoff, die weissen Krystalle wurden durch ihren süssen Geschmack wie auch durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure [1]), welche damit wieder die ursprüngliche Verbindung erzeugte, als reine Amidobenzoësäure erkannt. Die auf dem Boden des Gefässes bleibende geschmolzene Substanz hat den Charakter einer Säure, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Ich habe sie bis jetzt nicht analysirt, ihre Bildungsweise lässt jedoch kaum Zweifel darüber, dass sie nach der Formel $C_{14}H_4O_4$ zusammengesetzt ist, wonach sie als die Acrylsäure der Benzoëgruppe angesehen werden müsste. Die besprochene Reaction würde sich demgemäss nach folgender Gleichung vollenden:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amidobenzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_4O_4}_{\text{Benzacrylsäure}} + N_2$$

Ich habe nach der beschriebenen Methode, indem ich schliesslich den nach Beendigung der Reaction im Gefäss verbleibenden Stickstoff durch einen Strom von Kohlensäure ins Messrohr trieb, die Quantität des ersteren bestimmt.

0,447 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 33,9 CC. Stickstoff von 0° und 760mm Druck = 0,042598 Grm. = 9,53 Proc. Obige Theorie verlangt 9,88 Proc.

Dieser Versuch zeigt, dass dieselbe Menge (also $^2/_3$ des Gesammtstickstoffgehaltes), welche Salzsäure aus der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure austreibt, auch durch einfaches Erhitzen entlassen wird.

Ein durchaus verschiedenes Resultat erhält man, wenn man den Stickstoff durch Glühen mit Natronkalk zu bestimmen sucht. Hier wird factisch nur der in Form von Amid in der Doppelsäure enthaltene Stickstoff in Ammoniak umgewandelt, die beiden anderen Stickstoffatome dagegen entweichen als Gas.

0,4785 Grm. gaben 0,3475 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 4,6 Proc. Stickstoff.

Der als Amid in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure enthaltene Stickstoff beträgt 4,9 Proc.

Es sind demnach den Verbindungen, welche den Stickstoff in

---

[1]) Das Verhalten der alkoholischen Lösung von Amidobenzoësäure gegen salpetrige Säure bietet ein einfaches Mittel, letztere nachzuweisen. Selbst Spuren der salpetrigen Säure, welche sich in einer alkoholischen oder ätherischen Flüssigkeit befinden, lassen sich leicht durch Bildung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entdecken.

Form von NO_4, NO_5 u. s. w. enthalten und deshalb nach der Methode von Will und Varrentrapp mit brauchbaren Resultaten nicht analysirt werden können, noch die von mir entdeckten Diazoverbindungen anzureihen, insofern ihr Stickstoff durch Glühen mit Natronsalz nur zum Theil in Ammoniak übergeht. Die Stickstoffbestimmung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, nach dieser Methode ausgeführt, ergiebt nur $^1/_3$ des Gesammtstickstoffgehaltes; wiederum erhält man daraus, wie vorhin bemerkt, durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Salzsäure $^2/_3$ desselben, nach Dumas' oder Bunsen's Methode dagegen den ganzen Gehalt.

Wenn schon das Verhalten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gegen Salzsäure nicht wohl mit der Annahme in Einklang zu bringen ist, dass sie ein Diammoniumoxydhydrat sei, so halte ich die Unzulässigkeit derselben dadurch für völlig erwiesen, dass daraus bei der Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp's Methode nur ein Atom Stickstoff als Ammoniak gewonnen wird, während doch die Formel



$$2\,HO\;.\;[(C_{14}H_4O_2)''_2\,HN'''']\;N_2O_2$$

mit gebieterischer Nothwendigkeit verlangt, dass wenigstens zwei Atome Stickstoff in Ammoniak übergehen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Beim Erwärmen der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure mit wässeriger Jodwasserstoffsäure beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, welche bei Einwirkung der Salzsäure eintreten. Nach Beendigung der Reaction haben sich zwei neue Körper gebildet, von denen der eine als röthlich gefärbte krystallinische Masse sich abscheidet, während der andere von der sauren Mutterlauge in Lösung behalten wird. Wenn man den ersteren in sehr verdünntem Alkohol löst und mit etwas Thierkohle digerirt, so erhält man beim Erkalten der filtrirten Lösung eine reichliche Ausscheidung weisser, oder in der Regel etwas röthlich gefärbter Krystalle, welche durch eine nochmalige Krystallisation vollkommen rein erhalten werden.

Sie bestehen aus äusserst zarten Blättchen, welche sich ungemein leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser aber sehr schwer löslich sind[1]).

---

[1]) Ich gebe von diesem und manchen anderen Zersetzungsproducten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure keine genauere Beschreibung. Eine solche würde die Abhandlung über Gebühr ausdehnen. Da es mir hier nur darauf ankommt, das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegen verschie-

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,5378 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6728 Grm. C_2O_4 = 34,12 Proc. C und 0,1045 Grm. H O = 2,16 Proc. H.

Diese Zahlen führen, wie zu erwarten stand, zur Formel der Jodbenzoësäure: $C_{14}H_5JO_4$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

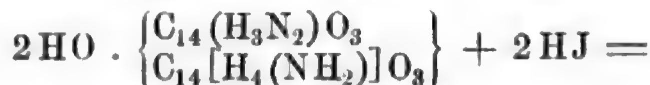
	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	33,87	34,12
H_5	5	2,02	2,16
J	127	51,21	—
O_4	32	12,90	—
	248	100,00	

Die oben erwähnte saure Mutterlauge enthält, wie ebenfalls vorauszusehen war, Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure. Reinigt man diese auf dieselbe Art, wie früher bei der Salzsäure-Amidobenzoësäure angegeben ist, so erhält man sie als weisse, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, in Aether aber unlösliche Nadeln von süsssäuerlichem Geschmack. Dieselben gaben nach dem Trocknen im Wasserbade folgende Jodprocente:

0,4785 Grm. gaben 0,421 Grm. Ag J = 47,54 Proc. J.

Berechnet $C_{14}H_7NO_4$, HJ	Gefunden
J 47,92	47,54

Die Bildung beider beschriebenen Producte vollendet sich natürlich ganz in derselben Weise wie die der Chlorbenzoësäure und Amidobenzoësäure vermittelst Salzsäure.



$$2HO \cdot \begin{Bmatrix} C_{14}(H_3N_2)O_3 \\ C_{14}[H_4(NH_2)]O_3 \end{Bmatrix} + 2HJ =$$



$$HO \cdot C_{14}(H_4J)O_3 + HO \cdot C_{14}[H_4(NH_2)]O_3, HJ + N_2.$$

Die beschriebene Bildungsweise der Chlorbenzoësäure und Jodbenzoësäure beruht, wie nicht unbemerkt geblieben sein wird, auf einem neuen Substitutionsprocess von höchst eigenthümlicher Art. Das Eigenthümliche desselben besteht darin, dass zwei Atome Stickstoff durch die Elemente von einem Atom Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure ersetzt werden. Voraussichtlich lassen sich gleiche Erfolge auch durch andere Wasserstoffsäuren erzielen und auf diese Weise manche interessante neue Verbindungen gewinnen. — Wie das Jod so ist auch das Cyan in freiem Zustande ohne Reaction auf Benzoësäure, und es ist demnach unmöglich, Cyanbenzoësäure wie

---

dene Reagentien zu characterisiren, so behalte ich mir die detaillirte Beschreibung der auftretenden Producte für eine spätere Mittheilung vor.

auch die Fluorbenzoësäure durch directe Einwirkung auf Benzoësäure zu erzielen. Dagegen zweifele ich nicht daran, dass sich diese Verbindungen erzeugen lassen werden, wenn man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure dem Einfluss von Fluor- und Cyanwasserstoffsäure unterwirft. Wirklich habe ich gefunden, dass nicht allein diese Körper, sondern sogar die analog zusammengesetzten Aether, wie Jod- und Bromäthyl, die Doppelsäure unter Entbindung von Stickstoff zersetzen. Ich habe keine Zeit gewinnen können, um die entstehenden Producte jetzt schon einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Chlor, Brom und Jod wirken sämmtlich auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ein. Der Grad der Raschheit, mit welcher dieses stattfindet und das Auftreten bestimmter Producte ist übrigens nicht allein durch die Natur des Elementes bedingt, sondern hängt wesentlich auch davon ab, ob man letzteres in wasserfreiem Zustande, oder bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol anwendet.

Die Doppelsäure mit wasserfreiem Brom übergossen erleidet sofort eine explosionsartige Zersetzung, wobei Ströme von Stickgas und Bromwasserstoffsäure entweichen, während sich der Rückstand in ein braunes, leicht schmelzbares Harz umwandelt. Dieses ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten. Säuren fällen es aus letzteren wieder unverändert aus. Offenbar ist dasselbe ein Gemenge verschiedener bromhaltiger Säuren, allein es ist kaum möglich, durch Krystallisation daraus eine der Verbindungen zu isoliren. Unterwirft man es in einer Retorte der trockenen Destillation, so sublimirt ein bromhaltiges Derivat der Benzoësäure, während der Rückstand unter Abgabe von Bromwasserstoffsäuredämpfen verkohlt.

Vertheilt man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in Wasser und setzt sie so der Einwirkung von Brom aus, so wird sie ebenfalls verändert, aber wie hier die Reaction viel ruhiger verläuft, so unterscheiden sich auch die gebildeten Producte sehr wesentlich von denen, welche bei Anwendung von wasserfreiem Brom erhalten werden. Denn obwohl auch hier das oben erwähnte Harz in einiger Quantität auftritt, so bilden sich doch vorzugsweise krystallisirbare Säuren, deren Trennung übrigens auch mit Schwierigkeiten verbunden ist. Nur mit grosser Mühe gelingt es, die zahlreichen einzelnen Glieder des Säuregemisches vollkommen rein zur Analyse zu gewinnen.

Vergegenwärtigt man sich, dass in dem Verhalten des Broms

zu Wasser das Auftreten von Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff ermöglicht ist und nimmt als einfachsten Fall an, dass diese beiden im Verein mit überschüssigem Brom nur auf das erste Glied der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, auf die Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ einwirken, so überzeugt man sich leicht, dass die Möglichkeit der Bildung wenigstens zweier Säurereihen vorliegt:

Brombenzoësäuren	Bromoxybenzoësäuren
$C_{14}H_5BrO_4$	$C_{14}H_5BrO_6$
$C_{14}H_4Br_2O_4$	$C_{14}H_4Br_2O_6$
$C_{14}H_3Br_3O_4$	$C_{14}H_3Br_3O_6$

Zieht man ferner noch in Betracht, dass auch der zweite Bestandtheil der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ($C_{14}H_7NO_4$) durch das Brom eine Veränderung erleidet, so wird die Anzahl der bei dieser Reaction möglichen Verbindungen noch vergrössert. Ich habe mich bemüht, einige derselben durch Krystallisation des Säuregemenges aus heissem Wasser und Alkohol mit Berücksichtigung der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse zu isoliren.

Brombenzoësäure, $C_{14}(H_5Br)O_4$. — Sie krystallisirt in schönen langen perlmutterglänzenden Blättchen, welche schwer löslich in heissem Wasser sind, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden[1]).

Bei der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden nachstehende Zahlen erhalten:

0,4425 Grm. gaben 0,671 Grm. C_2O_4 = 41,36 Proc. C und 0,1105 Grm. HO = 2,78 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	41,79	41,36
H_5	5	2,49	2,78
Br	80	39,80	—
O_4	32	15,92	—
	201	100,00	

Tribrombenzoësäure, $C_{14}H_3Br_3O_4$. — Man erhält sie in nadelförmigen oder kleinen prismatischen Krystallen, welche sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen nur wenig von der vorigen Verbindung unterscheiden. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig.

---

[1]) Die so dargestellte Brombenzoësäure scheint nicht identisch mit derjenigen zu sein, welche durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure erhalten werden kann. Vielleicht besteht zwischen denselben dasselbe Verhältniss, wie zwischen der Salylsäure und Benzoësäure.

0,4515 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,397 Grm. C_2O_4 = 23,98 Proc. C und 0,0375 Grm. HO = 0,92 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	23,41	23,98
H_3	3	0,83	0,92
Br_3	240	66,85	—
O_4	32	8,91	—
	359	100,00	

Aehnlich wie Brom verhält sich auch Chlor gegen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Es zersetzt dieselbe unter Entbindung von Stickgas und Bildung chlorhaltiger Derivate der Benzoësäure.

Die Einwirkung von Jod auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure ist weniger energisch als die des Broms, namentlich wirken die trocknen Joddämpfe nicht auf sie ein. Dagegen wird sie ziemlich leicht verändert, wenn man sie in siedendem Wasser suspendirt, worin zugleich Jod enthalten ist. Unter Entbindung von Stickgas bewirken die Dämpfe des Jods alsbald eine Umwandlung der ursprünglichen Verbindung, welche dabei in einen in Wasser fast unlöslichen krystallinischen Körper von brauner Farbe und in eine zweite in Wasser lösliche Substanz übergeht. Der erstere lässt sich durch Behandeln seiner Lösung in sehr verdünntem Alkohol mit Thierkohle und durch nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether rein gewinnen. Dieser Körper ist, wie zu erwarten steht, eine entschiedene Säure. Man erhält sie gewöhnlich in langen schmalen, beinahe farblosen Blättchen, welche bei gelindem Erwärmen sublimiren, bei raschem Erhitzen sich aber unter Abgabe von Joddämpfen zersetzen. Eine von der Säure ausgeführte Verbrennung gab nachstehende Zahlen.

0,6645 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,766 Grm. C_2O_4 = 31,44 Proc. C und 0,1074 Grm. HO = 1,80 Proc. H.

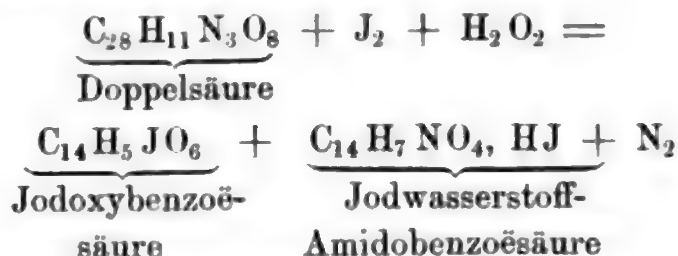
Diese Zahlen führen zur Formel der Jodoxybenzoësäure, $C_{14}H_5JO_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	31,82	31,44
H_5	5	1,89	1,80
J	127	48,11	—
O_6	48	18,18	—
	264	100,00	

Das vorhin erwähnte zweite, im Wasser gelöst gebliebene Product erhält man, wenn man das Wasser verdampft und den Rück-

stand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Es ist nichts anderes als Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure.

Folgende einfache Gleichung[1]) versinnlicht die Bildung der beiden eben beschriebenen Producte:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + J_2 + H_2O_2 =$$

$$\underbrace{C_{14}H_5JO_6}_{\text{Jodoxybenzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4, HJ}_{\text{Jodwasserstoff-Amidobenzoësäure}} + N_2$$

Einwirkung der Salpetersäure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Durch rauchende Salpetersäure wird die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter Feuererscheinung zerstört. Wird sie mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst sich anfangs alles zu einer röthlichen Flüssigkeit auf, bei weiterem Erhitzen jedoch tritt alsbald eine stürmische Reaction ein, welche sich durch ein rasches Steigen der Flüssigkeit und eine reichliche Entbindung rother Dämpfe bemerklich macht. Wenn man nach Beendigung dieser heftigen Reaction die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt ein stark saurer syrupartiger Rückstand, welcher häufig mit Krystallen imprägnirt ist und von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Der Hauptsache nach besteht derselbe aus einer krystallisirbaren neuen Säure, welche man folgendermaassen rein gewinnt. Man löst den sauren Rückstand in Wasser auf und zersetzt die Lösung mit einem Ueberschuss von Barytwasser, durch welches sogleich eine harzartige Materie als amorpher rother Niederschlag ausgefällt wird. Die davon abfiltrirte Lösung wird durch einen Strom Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, wiederum filtrirt und das Filtrat bis zum Erscheinen einer Krystallhaut auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des vorhandenen Barytsalzes in dicken gelben Nadeln aus. Man gewinnt die ganze Quantität, wenn man die Mutterlauge aufs Neue eindampft und krystallisiren lässt. Nachdem das so gewonnene Salz durch ferneres Umkrystallisiren völlig gereinigt worden ist, zersetzt man die wässerige Lösung desselben mit einer zur Fällung des Baryts gerade hinreichen-

---

[1]) Wenn man auf die in Alkohol vertheilte Diazobenzoë-Amidobenzoësäure Jod einwirken lässt, so zersetzt sie sich in ganz anderer Weise. Ebenso bewirkt alkoholisches Brom eine von der oben besprochenen verschiedene Umsetzung.

den Menge Schwefelsäure. Aus dem auf dem Wasserbade eingedampften Filtrat krystallisirt dann die neue Säure in rhombischen Prismen von gelber Farbe, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether vollständig reinigt. Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden nachstehende Zahlen erhalten.

I. 0,4995 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,558 Grm. C_2O_4 = 30,47 Proc. C und 0,061 Grm. HO = 1,36 Proc. H.

II. 0,3129 Grm. gaben 37,5 CC. N von 0° und 760mm Druck = 0,04712 Grm. = 15,06 Proc.

Die Zahlen führen zu der Formel

$$C_{14}H_3N_3O_{18}$$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	30,77	30,47
H_3	3	1,10	1,36
N_3	42	15,38	15,06
O_{18}	144	52,75	—
	273	100,00	

Ich nehme an, dass sämmtlicher Stickstoff in der Form von NO_4 in dieser Verbindung enthalten ist, und gebe ihr vorläufig den Namen Trinitrooxybenzylensäure. Ihre Zusammensetzung kann mit Rücksicht darauf, dass sie zweibasisch ist, durch nachstehende Formel ausgedrückt werden:



$$C_{14}H_3N_3O_{18} = 2HO . C_{14}H(NO_4)_3O_4$$

Sie krystallisirt, wie oben erwähnt, in wohlausgebildeten rhombischen Prismen, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether ungemein leicht löslich sind. Obwohl diese Lösungen eine intensiv gelbe Farbe besitzen und ebenso wie die Pikrinsäure die thierische Membran gelb färben, so ist doch die Säure in trocknem Zustande beinahe weiss. Sie hat einen intensiv bittern Geschmack. Beim Erwärmen schmilzt sie und verpufft endlich bei gesteigerter Temperatur mit Heftigkeit. Von Schwefelammonium wird sie unter Abscheidung von Schwefel zu einer neuen Verbindung reducirt. Sie verbindet sich mit Basen zu wohl charakterisirten Salzen, welche fast alle in Wasser löslich und theilweise sehr schön krystallisirt sind. Ich habe nur einige davon etwas genauer untersucht.

Trinitrooxybenzylensaurer Baryt, $2BaO . C_{14}H(NO_4)_3O_4$. — Seine Darstellung wurde oben beschrieben.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, eine kochend gesättigte Lösung setzt jedoch beim Erkalten nur wenig Krystalle ab, indem die Löslichkeitsdifferenz in heissem und kaltem Wasser

eine sehr geringe ist. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man es in dicken, nadelförmigen, in der Regel strahlenförmig gruppirten Krystallen von hochgelber Farbe. Diese sind in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich und äusserst explosiv. Sie enthalten Krystallwasser, welches zum Theil schon beim Trocknen über Schwefelsäure abgegeben wird.

I. 0,687 Grm. bei 140° getrocknet gaben 0,386 Grm. schwefelsauren Baryt = 33,04 Proc. Ba.

II. 0,412 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,2325 Grm. schwefelsauren Baryt = 33,18 Proc. Ba.

	Gefunden	
Berechnet $C_{14}HBa_2(NO_4)_3O_6$	I.	II.
Ba 33,58	33,04	33,18

Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz enthält 6 Atome Krystallwasser. Denn

0,4725 Grm. desselben verloren bis auf 160° erhitzt 0,057 Grm. HO = 12,16 Proc.

Berechnet $C_{14}HBa_2(NO_4)_3O_6 + 6HO$	Gefunden
6 HO 11,70	12,16

Das Ammoniaksalz, durch Sättigen der Säure mit wässerigem Ammoniak dargestellt, bildet gelbe säulenförmige Krystalle, welche ziemlich leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol sind und sich mit dem pikrinsauren Ammoniak in vieler Beziehung vergleichen lassen.

0,2425 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,317 Grm. NH_4Cl, $PtCl_2$ = 10,54 Proc. NH_4.

Diese Zahl passt zu der Formel:



$$C_{14}H(NH_4)_2(NO_4)_3O_6 + 4HO$$

Berechnet	Gefunden
NH_4 10,49	10,54

Das Silbersalz, $C_{14}HAg_2(NO_4)_3O_6$, bildet gelbe kugelige Krystalle von unbestimmbarer Form, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Die Producte, welche man erhält, wenn man die Doppelsäure dem zersetzenden Einflusse der salpetrigen Säure unterwirft, sind absolut verschieden, je nachdem man die Reaction bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol vornimmt.

Einwirkung der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Wasser. — Vertheilt man die Doppelsäure in kochendem Wasser

und lässt man so einen Strom salpetriger Säure darauf einwirken, so wird sie nach und nach vollständig unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine röthlich gefärbte krystallinische Substanz ab, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, in schönen schmalen, sublimirbaren Blättchen von schwach hellgelber Farbe erhalten lässt. Diese Verbindung ist nichts anderes als die schon von Gerland beschriebene Nitrooxybenzoësäure, wie folgende Analyse zur Genüge darthut.

0,217 Grm. geben 0,361 Grm. C_2O_4 = 45,4 Proc. C und 0,0615 Grm. HO = 3,15 Proc. H.

Diese Zahlen bestätigen die Formel:

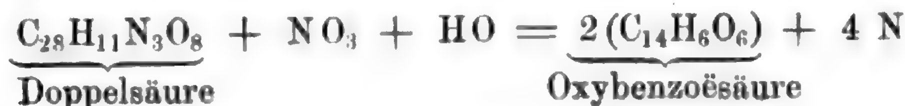


$$C_{14}H_5(NO_4)O_6$$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	45,90	45,40
H_5	5	2,73	3,15
N	14	7,65	—
O_{10}	80	43,72	—
	183	100,00	

Die saure Mutterlauge, aus welcher sich die eben beschriebene Verbindung abgeschieden hat, giebt beim Eindampfen noch eine zweite Säure, welche sich durch ihren süsslichen Geschmack und durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, sowie auch dadurch auszeichnet, dass sie schwierig in fester Form zu erhalten ist. Möglicherweise ist es eine der Glyoxylsäure von Debus analoge Verbindung.

Obwohl bei der hier besprochenen Reaction das Auftreten von unveränderter Oxybenzoësäure nicht beobachtet wurde, so ist doch möglich, dass ihre Bildung der der Nitrooxybenzoësäure voraufgeht, welche letztere erst durch Nitrirung der Oxybenzoësäure, vermittelst der bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Wasser entstehenden Salpetersäure entstanden sein mag. Es würde sich so die Bildung der Oxybenzoësäure, wenn man auch von der zweiten Säure in der Mutterlauge absieht, durch folgende Formel wiedergeben lassen:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + NO_3 + HO = \underbrace{2(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Oxybenzoësäure}} + 4\,N$$

Gerland[1]) bemerkt bei Gelegenheit der Beschreibung der Da-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXXVI, S. 149; Bd. XCI, S. 189.

stellung der Oxybenzoësäure vermittelst Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine heisse wässerige Lösung von Amidobenzoësäure, dass sich hier zunächst ein „rothes Harz“ ausscheidet, welches wechselnde Mengen von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff enthält, und welches nach seiner Angabe sich durch fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure in Oxybenzoësäure[1]) verwandeln soll. Ich habe keinen Zweifel darüber, dass dieser als rothes Harz bezeichnete Körper unreine Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gewesen ist, und dass nur die leichte Umsetzungsfähigkeit der letzteren Gerland verhindert hat, die Natur derselben schon damals zu fixiren.

Einwirkung der salpetrigen Säure in Gegenwart von Alkohol. — Wenn man auf die in Alkohol (welchen man am besten zuvor mit salpetriger Säure gesättigt hat) suspendirte Diazobenzoë-Amidobenzoësäure einen weiteren Strom von salpetrigsaurem Gas einwirken lässt, während man die Flüssigkeit in fortwährendem Sieden erhält, so wiederholen sich anfangs ganz dieselben Erscheinungen wie vorhin. Die Doppelsäure wird ebenso, nur viel leichter, zu einer tief braunrothen Flüssigkeit unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff aufgelöst. Verdampft man den Alkohol nach dem vollständigen Verschwinden der Doppelsäure, welches desto rascher stattfindet, je reichlicher die Zufuhr der salpetrigen Säure ist, so bleibt ein braunrother Rückstand, welcher zum grössten Theile aus einer krystallisirbaren flüchtigen Säure besteht. Um letztere rein zu gewinnen, trennt man sie am besten zunächst durch Sublimation in einer Retorte von einem beigemengten nicht flüchtigen Harze. Wenn man diese Operation einigemale wiederholt, oder auch wenn man die einmal sublimirte Säure aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sie in undeutlichen Nadeln oder Blättchen von weisser Farbe, welche vollständig rein zur Analyse sind.

0,2675 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,676 Grm. C_2O_4 = 68,91 Proc. C und 0,1265 Grm. HO = 5,25 Proc. H.

Diese Zahlen führen zur Formel der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

---

[1]) Ich möchte hier übrigens anführen, dass ich mehrfach Versuche angestellt habe, um die von Gerland beschriebene Oxybenzoësäure darzustellen. Allein weder bei Anwendung reiner Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, noch beim Zersetzen von Amidobenzoësäure durch salpetrige Säure nach Gerland's Vorschrift war es mir möglich, auch nur Spuren der gewünschten Verbindung zu erhalten. Mir scheint demnach ihr Auftreten nicht ganz unabhängig vom Zufall zu sein.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	68,85	68,91
H_6	6	4,92	5,25
O_4	32	26,23	—
	122	100,00	

Zur weiteren Controle der Formel habe ich noch das Silbersalz der Säure dargestellt, indem ich sie in heissem Wasser löste und längere Zeit mit kohlensaurem Silberoxyd kochte. Schon während des Erkaltens der filtrirten Lösung schied sich das in Wasser schwerlösliche Salz in perlglänzenden undeutlichen Blättchen ab.

0,429 Grm. bei 100° getrocknet hinterliessen beim Glühen 0,2015 Grm. Ag = 46,97 Proc.

Berechnet $C_{14}H_5AgO_4$	Gefunden
Ag 47,16	46,97

Obwohl also die analysirte Substanz isomer mit Benzoësäure ist, so genügt doch eine oberflächliche Vergleichung der Eigenschaften beider Säuren, um sich bald zu überzeugen, dass sie nicht identisch sind. Denn wenn auch die neue Verbindung manche Eigenschaften mit der gewöhnlichen Benzoësäure gemein hat, wie z. B. den Schmelzpunkt, welcher bei 120° gefunden wurde, so weicht sie doch in anderen, ebenso wesentlichen Punkten, wie Krystallform, Löslichkeit in Wasser u. s. w., so bedeutend von dieser ab, dass man vollkommen berechtigt ist, sie als eine besondere Verbindung anzusprechen. Meine letzten Zweifel in dieser Beziehung wurden übrigens gelöst, als ich Gelegenheit fand, die neuerdings von Kolbe und Lautemann als Salylsäure (s. S. 174) beschriebene Verbindung mit der in Rede stehenden Säure zu vergleichen. Ein Blick auf die Eigenschaften beider Verbindungen genügte sofort, um sich von der Identität beider Substanzen Gewissheit zu verschaffen. Besondere Versuche, welche Professor Kolbe die Güte hatte mit mir anzustellen, zeigten in der That, dass die von mir dargestellte Säure aus heisser wässeriger Lösung stets in denselben undeutlichen Nädelchen oder Blättchen sich ausscheidet, wie die Salylsäure, und dass diese Lösung beim Erkalten sich gleichfalls milchig trübt. Beide Verbindungen stimmen auch darin überein, dass sie in einer zur Lösung unzureichenden Menge heissen Wassers schmelzen und dasselbe charakteristische Kalksalz bilden [1]). Als ich noch die Meinung hegte,

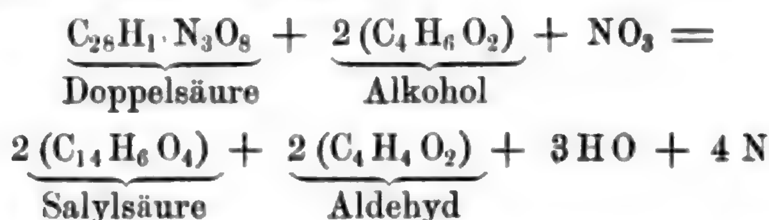
---

[1]) Auch das Barytsalz der von mir dargestellten Säure theilt alle Eigenschaften des salylsauren Baryts, welcher von Kolbe und Lautemann dar-

die nach meiner Methode dargestellte Salylsäure möchte identisch sein mit der gewöhnlichen Benzoësäure, versuchte ich sie durch Darstellung und Zersetzung ihres Chlorids zu reinigen, allein bei Zersetzung des letzteren mit Wasser wurde immer wieder die ursprüngliche Verbindung mit allen ihren Eigenschaften regenerirt.

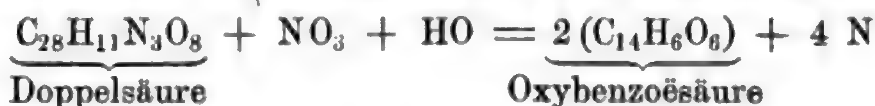
Was auch der Grund der Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure sein mag, so bleibt es eine immerhin auffallende Thatsache, dass die sonst so äusserst beständige Benzoësäure, indem sie die angegebene Reihe von Processen durchläuft, sich endlich in die isomere Salylsäure umwandelt [1]).

Versucht man die Bildung der Salylsäure aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch eine Gleichung auszudrücken, so gestaltet sich dieselbe, wenn man von dem gleichzeitigen Auftreten eines rothen Harzes absieht, folgendermaassen:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + \underbrace{2\,(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}} + NO_3 =$$
$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_4)}_{\text{Salylsäure}} + \underbrace{2\,(C_4H_4O_2)}_{\text{Aldehyd}} + 3\,HO + 4\,N$$

Vergleicht man diese Gleichung mit derjenigen, nach welcher sich eventuell die Oxybenzoësäure aus der Doppelsäure erzeugt:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + NO_3 + HO = \underbrace{2\,(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Oxybenzoësäure}} + 4\,N$$

so sieht man sogleich, dass nur die sauerstoff-absorbirende Kraft des Alkohols die Verschiedenheit beider Reactionen bedingt.

---

gestellt wurde. Dagegen zeigt das oben beschriebene Silbersalz in seiner Zusammensetzung eine bedeutende Abweichung von dem salylsauren Silber von Kolbe und Lautemann. Diese Chemiker fanden ihr Silbersalz annähernd nach der Formel $C_{14}H_5AgO_4 + C_{14}H_6O_4$ zusammengesetzt. Ich halte diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung beider Salze, wenn sie nicht durch wiederholte Versuche bestätigt wird, für nicht wichtig genug, um Zweifel an der Identität der beiden, nach verschiedenen Methoden gewonnenen Säuren zu erwecken.

[1]) Ich möchte hier noch darauf aufmerksam machen, dass bei Zersetzung des Amidobenzoëamids, des sogenannten Chancel'schen Phenylharnstoffs: $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wenn man es mit Kali kocht, ebenfalls unter Ammoniakentwicklung und Aufnahme von Wasser Salylsäure gebildet wird.

Aehnliche Isomerien wie in der Benzoëgruppe scheinen auch in der Toluyl- und Cuminsäuregruppe zu existiren. Ich werde einige in dieser Richtung angestellte Versuche nächstens mittheilen.

Einwirkung der Alkalien auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. — Bei Beschreibung der Alkalisalze der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure wurde schon auf die Leichtigkeit aufmerksam gemacht, mit welcher die Lösungen derselben sich beim Erhitzen zersetzen. Um die hierbei sich bildenden Producte zu gewinnen, löst man die Doppelsäure in wässerigem Ammoniak auf und kocht die entstandene gelbe Lösung so lange, bis alles Ammoniak verdampft und die Stickgasentwicklung beendet ist. Engt man jetzt auf dem Wasserbade etwas ein und versetzt dann die entstandene tief rothbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure, so wird ein amorpher rother Körper ausgefällt, welchen man von der Mutterlauge, die neben Chlorammonium noch ein zweites Zersetzungsproduct enthält, durch Filtration trennt. Der rothe Körper wird durch Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und nachheriges Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse vorbereitet. Er bildet so ein krapprothes amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol ist.

0,344 Grm., über Schwefelsäure getrocknet und mit Kupferoxyd, später im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,812 Grm. C_2O_4 = 64,38 Proc. C und 0,129 Grm. HO = 4,16 Proc. H.

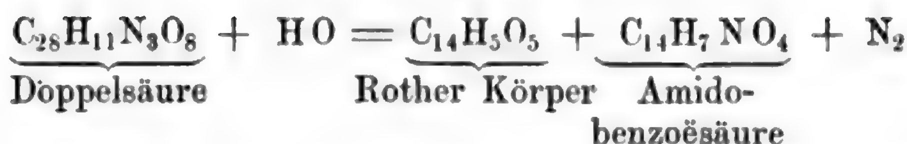
Die Zahlen passen am besten zu der Formel: $C_{14}H_5O_5$, wie folgende Zusammenstellung von Rechnung und Versuch zeigt:

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	65,12	64,38
H_5	5	3,87	4,16
O_5	40	31,01	—
	129	100,00	

Der Körper hat den Charakter einer Säure, er löst sich mit Leichtigkeit in Alkalien und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt mit den Lösungen der Metalloxyde braune amorphe Niederschläge.

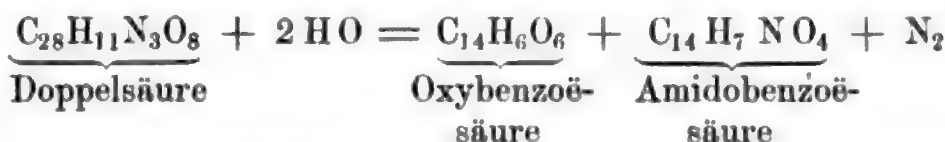
Um das zweite, neben Chlorammonium in der vorhin erwähnten Mutterlauge sich vorfindende Zersetzungsproduct zu gewinnen, dampft man dieselbe ein und fällt das Chlorammonium mit Platinchlorid. Die von dem entstandenen Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren des Schwefelplatins und Eindampfen auf dem Wasserbade das zweite Zersetzungsproduct. Es ist Amidobenzoësäure, mit Salzsäure verbunden.

Das Auftreten der beiden erwähnten Zersetzungsproducte erklärt sich nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + HO = \underbrace{C_{14}H_5O_5}_{\text{Rother Körper}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amidobenzoësäure}} + N_2$$

Ich habe den eben besprochenen Versuch mit den verschiedensten Abänderungen wiederholt. Nichts lag natürlich näher, als zu vermuthen, dass sich die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter dem Einflusse der Alkalien nach folgender Gleichung umsetzen möchte:



$$\underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Doppelsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Oxybenzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Amidobenzoësäure}} + N_2$$

Man würde in diesem Falle in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, resp. in der in ihr präexistirenden Atomgruppe $C_{14}(H_4N_2)O_4$ (Diazobenzoësäure), ein Zwischenglied gehabt haben, durch welches man von den Amidosäuren mit Leichtigkeit zu den zugehörigen Oxysäuren hätte gelangen können. Allein alle meine Versuche, die Doppelsäure in dieser Weise zu zersetzen, sind fehlgeschlagen, das Resultat derselben war neben Amidobenzoësäure immer wieder derselbe unerquickliche rothe Körper.

Obige Thatsachen geben uns ein hinreichend klares Bild von dem chemischen Verhalten und der Natur der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Ich hätte zwar die Anzahl der Zersetzungsproducte noch um viele vermehren können, da es in der That fast keinen einzigen mit einiger Reactionsfähigkeit begabten Körper giebt, welcher nicht verändernd auf die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure einwirkt; allein um die Grenzen dieser Abhandlung nicht allzusehr auszudehnen, habe ich es vorgezogen, vorläufig auf die Mittheilung weiterer Versuche in dieser Richtung zu verzichten.

Anhang zur Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Neben der Amidobenzoësäure existirt bekanntlich noch eine andere Säure von derselben empirischen Zusammensetzung: $C_{14}H_7NO_4$, die Anthranilsäure. Beide isomere Säuren verwandeln sich durch den Piria'schen Oxydationsprocess mit salpetriger Säure nach Gerland's Versuchen[1]) in zwei ebenfalls gleich zusammengesetzte,

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXXVI, S. 147 und Bd. XCI, S. 190.

aber nicht identische Körper: die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure, die Anthranilsäure in Salicylsäure. Es war interessant, zu erfahren, ob auch die Anthranilsäure nach meiner Methode der Stickstoffsubstitution sich in eine Verbindung überführen lasse, welche dieselbe Zusammensetzung mit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure theilt. Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt, dagegen aber zur Entdeckung eines anderen Körpers Veranlassung gegeben, welcher mir in mancher Beziehung hier Erwähnung zu verdienen scheint.

Man stellt diesen Körper dar, indem man in eine kalte concentrirte alkoholische Lösung von Anthranilsäure salpetrige Säure leitet und nach genügender Zufuhr die Lösung einige Zeit ruhig stehen lässt. Er krystallisirt dann in prismatischen Krystallen von beinahe weisser Farbe zum grössten Theile aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Mutterlauge mit Aether. Zur vollständigen Reinigung genügt es, ihn noch einmal in kaltem Alkohol aufzunehmen, aus welchem er sich beim Verdunsten, rascher aber auf Zusatz von Aether, wieder abscheidet. Es verdient hier ausdrücklich hervorgehoben zu werden, dass man alle diese Operationen möglichst in der Kälte auszuführen hat, da schon bei wenig erhöhter Temperatur die Lösung der neuen Verbindung eine vollständige Zersetzung erfährt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

I. 0,404 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,674 Grm. C_2O_4 = 46,14 Proc. C und 0,102 Grm. HO = 2,81 Proc. H.

II. 0,2702 Grm. gaben 41,7 CC. Stickstoff von 0^0 und 760^{mm} Druck = 0,0524 Grm. = 19,39 Proc.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$C_{28}H_9N_5O_{14}$$

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	46,79	46,14
H_9	9	2,51	2,81
N_5	70	19,50	19,39
O_{14}	112	31,20	—
	359	100,00	

Die neue Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, beim Verdunsten der wässerigen Lösung auf einem Uhrglase schiessen lange prismatische Krystalle an, welche oft die Länge von einem Zoll erreichen. Kalter Alkohol löst sie schwerer auf, nach dem freiwilligen Verdampfen desselben erhält man besonders schöne Prismen. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Letztere Eigen-

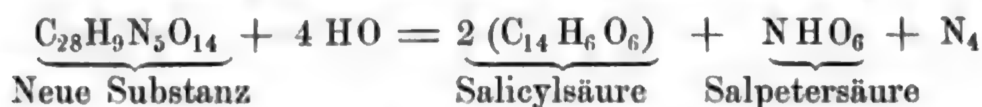
schaft ist die Ursache, dass der neue Körper sogleich als weisse Krystallmasse ausfällt, wenn man in die ätherische Lösung von Anthranilsäure salpetrige Säure leitet.

Es wurde vorhin schon die ausserordentliche Unbeständigkeit dieser Verbindung hervorgehoben und namentlich der Leichtigkeit Erwähnung gethan, mit welcher ihre Lösung eine Umsetzung erfährt. Auch die trockne Substanz erleidet an der Luft allmälig eine Veränderung, sie färbt sich roth und verliert endlich das Vermögen, beim Erhitzen zu explodiren. Diese letztere Eigenschaft ist für die unveränderte Substanz äusserst charakteristisch. Geringe Mengen davon auf dem Platinblech erwärmt, verpuffen schon bei einer 100° nicht erreichenden Temperatur mit grösster Lebhaftigkeit. Wird sie mit Salzsäure erwärmt, so entwickelt sich Chlor; beim Uebergiessen mit Ammoniakwasser entsteht ein Aufbrausen, wie wenn man Soda mit Salzsäure versetzt. Das entweichende Gas ist Stickstoff.

Ich habe wegen der Kostbarkeit des Materials nur wenig Versuche mit dieser Substanz angestellt, ich bin davon um so eher abgestanden, als ich im Verhalten derselben gegen heisses Wasser eine Reaction erkannte, welche über die allgemeine Constitution der Verbindung einigen Aufschluss giebt.

Kaltes Wasser löst, wie angegeben, die Substanz unverändert, die Lösung hat eine stark saure Reaction. Wird sie erwärmt, so tritt, noch ehe die Temperatur den Kochpunkt erreicht, eine lebhafte Entbindung von Stickgas ein, welche so lange andauert, bis die letzte Spur der ursprünglichen Substanz zerstört ist. Lässt man jetzt erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Salicylsäure, welche sich sogleich durch die Krystallform und das Verhalten gegen Eisenchlorid zu erkennen giebt, welche Reaction von dem ursprünglichen Körper nicht getheilt wird. Die Mutterlauge enthält freie Salpetersäure.

Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{28}H_9N_5O_{14}}_{\text{Neue Substanz}} + 4\,HO = \underbrace{2\,(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Salicylsäure}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure}} + N_4$$

Ich habe sowohl die Menge des dabei auftretenden Stickstoffs, als auch die der gebildeten Salpetersäure quantitativ bestimmt.

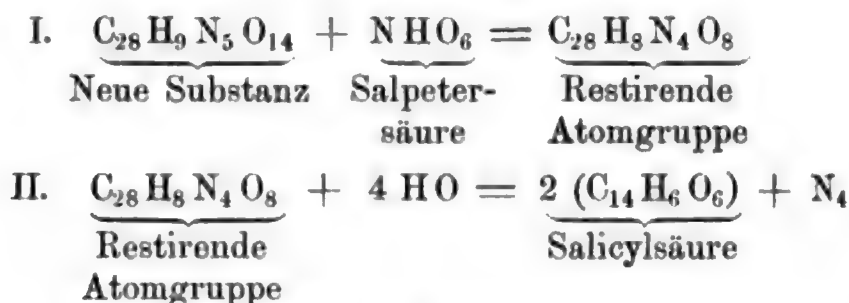
0,603 Grm. über Schwefelsäure getrocknet und in einem früher erwähnten, mit Kohlensäure gefüllten Apparat mit Wasser zersetzt gaben 70,9 CC. Stickstoff von 0° unter 760^{mm} Druck = 0,089154 Grm. = 14,8 Proc.

Die Mutterlauge der ausgeschiedenen Salicylsäure, mit Silberoxyd behandelt und von der ungelöst gebliebenen Menge abfiltrirt, gab mit Salzsäure einen Niederschlag von 0,2458 Grm. Chlorsilber, entsprechend 17,8 Proc. Salpetersäurehydrat.

Nach obiger Zersetzungsgleichung sollten sich bilden:

		Gefunden
N	15,6 Proc.	14,8 Proc.
NHO_6	17,3 Proc.	17,8 Proc.[1])

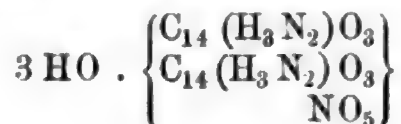
Bei jener Zersetzung trennt sich also ein Atom Salpetersäure von der ursprünglichen Verbindung ab, während die restirende Atomgruppe, nachdem sie die Elemente von vier Atomen Wasser für vier Atome Stickstoff ausgewechselt hat, in zwei Atome Salicylsäure zerfällt.



$$\text{I.}\quad \underbrace{C_{28}H_9N_5O_{14}}_{\text{Neue Substanz}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{C_{28}H_8N_4O_8}_{\text{Restirende Atomgruppe}}$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_{28}H_8N_4O_8}_{\text{Restirende Atomgruppe}} + 4\,HO = 2\,\underbrace{(C_{14}H_6O_6)}_{\text{Salicylsäure}} + N_4$$

Nimmt man übrigens an, dass die Atomgruppe $C_{28}H_8N_4O_8$ aus zwei Gliedern besteht: $\begin{pmatrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_4N_2O_4 \end{pmatrix}$, was in jedem Falle wahrscheinlicher ist, so lässt sich die ursprüngliche Verbindung als eine Tripelsäure von nachstehender Formel ansehen:



$$3\,HO\,.\,\begin{Bmatrix} C_{14}(H_3N_2)O_3 \\ C_{14}(H_3N_2)O_3 \\ NO_5 \end{Bmatrix}$$

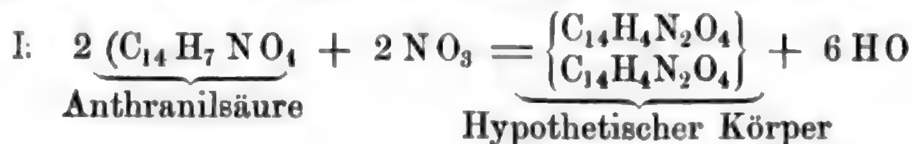
Mit Rücksicht darauf, dass zwischen der in dieser Verbindung anzunehmenden Atomgruppe $C_{14}H_4N_2O_4$ und der isomeren, in der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure präexistirenden Gruppe dieselbe Relation bestehen mag, wie zwischen der Salylsäure und Benzoësäure, möchte der Name Diazosalyl-Salpetersäure für die neue Verbindung nicht unpassend erscheinen.

Versucht man nach der gewonnenen Ansicht über die Constitution der neuen Substanz ihre Bildung zu erklären, so besteht diese einfach darin, dass von zwei Atomen Anthranilsäure je ein

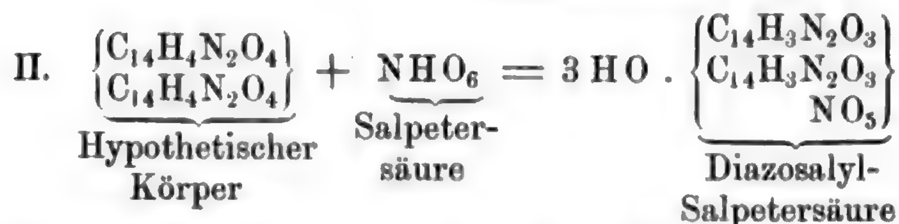
---

[1]) Die etwas zu hohen Salpetersäureprocente erklären sich dadurch, dass die mit Salzsäure gefällte Lösung eine geringe Menge salicylsaures Silber enthielt.

Atom drei Atome Wasserstoff gegen ein Atom Stickstoff der salpetrigen Säure austauscht, und dass dann die so gebildete Verbindung: $\left\{\begin{matrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_4N_2O_4 \end{matrix}\right\}$ noch mit einem Atom Salpetersäure zusammentritt. Letztere Säure kann sowohl durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf gleichzeitig gebildetes Wasser entstanden, oder auch dem Salpetrigsäuregas ursprünglich beigemengt gewesen sein.

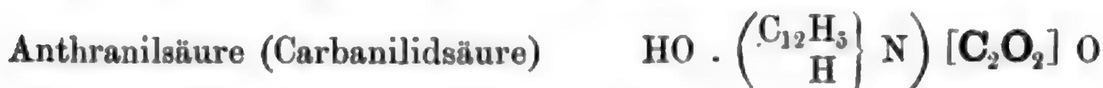


$$\text{I. } \underbrace{2\,(C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} + 2\,NO_3 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_4N_2O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Hypothetischer Körper}} + 6\,HO$$



$$\text{II. } \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_4N_2O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Hypothetischer Körper}} + \underbrace{NHO_6}_{\text{Salpetersäure}} = 3\,HO\,.\,\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_3N_2O_3 \\ C_{14}H_3N_2O_3 \\ NO_5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazosalyl-Salpetersäure}}$$

Versucht man jetzt die allgemeinen Beziehungen, welche zwischen der Antranilsäure, der Diazosalyl-Salpetersäure und der Salicylsäure bestehen, durch ein engeres verwandtschaftliches Band zu verknüpfen, so kann dieses nur mit Leichtigkeit geschehen, wenn man sich den Ansichten anschliesst, welche Kolbe über die Constitution der Anthranilsäure und Salicylsäure entwickelt hat. Es stellt sich dann folgendes einfache Verhältniss der Formeln heraus:



Anthranilsäure (Carbanilidsäure) $HO\,.\left(\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)[\mathbf{C_2O_2}]\,O$



Diazosalyl-Salpetersäure $3\,HO\,.\left\{\begin{matrix} C_{12}\,(H_3N_2)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O \\ C_{12}\,(H_3N_2)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O \\ [\mathbf{NO_4}]\,O \end{matrix}\right.$



Salicylsäure (Oxyphenylkohlensäure) $HO\,.\,(C_{12}H_5O_2)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O$

Mit einem Blick übersieht man jetzt, wenn man nur auf das Charakteristische sein Augenmerk richtet, den vollständigen Hergang der Reaction, welche sowohl die Bildung als auch die Zersetzung der Diazosalyl-Salpetersäure bedingt. Sie beschränkt sich in der That nur darauf, dass die Atomgruppe $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ durch die Substitution von einem Atom Stickstoff für drei Atome Wasserstoff in Diazophenyl $(C_{12}H_3N_2)$ umgewandelt wird, welches letztere sich dann durch Aufnahme der Elemente von zwei Atomen Wasser [1]) für

[1]) In manchen Reactionen verhält sich das Wasser als eine Wasserstoffsäure von der Formel $H\,(HO_2)$. Gestattet man eine solche Annahme auch hier, so tritt die Bildung der Salicylsäure aus Diazosalyl-Salpetersäure mit

zwei Atome Stickstoff in Oxyphenyl ($C_{12}H_5O_2$) verwandelt. In welche einfache Beziehung die Diazosalyl-Salpetersäure dadurch sowohl zu dem Diazodinitrophenol als auch zu der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure tritt, springt von selbst in die Augen.

Diazoanis-Amidoanissäure.

Die Anissäure, obwohl sie nicht in ein und derselben homologen Reihe mit der Benzoësäure steht, zeigt doch in ihrem gesammten chemischen und physikalischen Verhalten eine grosse Analogie mit dieser Verbindung, eine Analogie, welche sich fast in allen Derivaten beider Substanzen wiederfindet. Diese Thatsache lässt vermuthen, dass die der Amidobenzoësäure entsprechende Amidoanissäure unter dem Einfluss der salpetrigen Säure in eine Verbindung von ähnlichen Eigenschaften sich verwandeln werde, welche für die Diazobenzoësäure so charakteristisch sind. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Man verfährt zur Gewinnung dieser Verbindung in ganz gleicher Weise, wie oben bei der Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure angegeben ist. Man leitet nämlich entweder einen Strom von salpetriger Säure in eine kalte gesättigte Lösung von reiner Amidoanissäure in Alkohol, oder behandelt letztere mit einem Aether der salpetrigen Säure. In beiden Fällen scheidet sich die gewünschte Substanz als gelbgrünes amorphes Pulver aus; man sammelt sie auf einem Filter und reinigt sie durch oft wiederholtes Waschen mit Alkohol. Es verdient hier übrigens besonders hervorgehoben zu werden, dass es zum Gelingen des Experimentes durchaus erforderlich ist, bei niedriger Temperatur zu operiren und jeden Ueberschuss von salpetriger Säure zu vermeiden, da im anderen Falle die gewünschte Substanz entweder gar nicht entsteht, oder, wenn sie entstanden ist, mit grösster Leichtigkeit wieder aufgelöst und in ein anderes Product übergeführt wird. Letztere Phase der Reaction lässt sich sogleich an der eintretenden Gasentwicklung, wie auch daran erkennen, dass die Flüssigkeit eine tief braunrothe Farbe annimmt. Am besten arbeitet man mit nicht zu grossen Mengen, etwa in der Weise, dass man die Auflösung der Amidoanissäure in eine Anzahl von Probirröhren bringt und in diesen der Reihe nach der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwirft.

---

der Bildung der Chlorbenzoësäure aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure in das einfachste Verhältniss.

Hernach vereinigt man die einzelnen Portionen der gebildeten neuen Verbindung und reinigt sie wie oben angegeben.

Die so dargestellte Substanz gab, nachdem sie im Wasserbade getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Resultate:

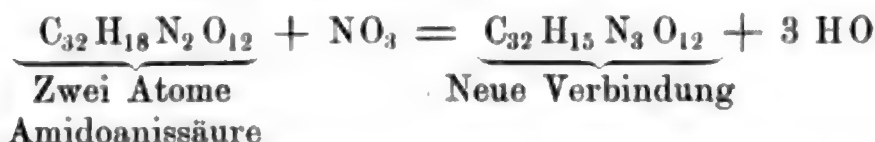
I. 0,3415 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,6977 Grm. C_2O_4 = 55,72 Proc. C und 0,143 Grm. HO = 4,65 Proc. H.

II. 0,4105 Grm. gaben 41,4 CC. Stickstoff von 0° unter 760mm Druck = 0,05222 Grm. = 12,72 Proc.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$.

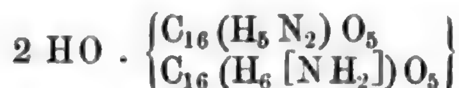
	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	55,65	55,72
H_{15}	15	4,35	4,65
N_3	42	12,17	12,72
O_{12}	96	27,83	—
	345	100,00	

Die Bildung dieser Verbindung lässt sich demnach durch nachstehende Gleichung versinnlichen:



$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_{12}}_{\text{Zwei Atome Amidoanissäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Neue Verbindung}} + 3\,HO$$

Ein Blick auf die Bildungsweise und die wenigen schon jetzt gekannten Eigenschaften genügt, um sich sogleich zu überzeugen, dass man es hier mit einem treuen Ebenbilde der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure zu thun hat. Dieser analog betrachte ich sie nach der Formel:



$$2\,HO \cdot \left\{\begin{matrix} C_{16}(H_5N_2)O_5 \\ C_{16}(H_6[NH_2])O_5 \end{matrix}\right\}$$

zusammengesetzt, und habe sie deshalb Diazoanis-Amidoanissäure genannt.

Sie bildet in der Regel ein gelbes oder grüngelbes amorphes Pulver, welches nur äusserst selten krystallinisch erscheint. Sie ist unlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether. Von starken Säuren wird sie aufgenommen, jedoch tritt hierbei zu gleicher Zeit eine Zersetzung ein. In wässerigen Alkalien dagegen ist sie, wenn man die Temperatur nicht bis zum Kochpunkt steigen lässt, ohne Veränderung löslich. Schwache Säuren fällen aus diesen Lösungen die ursprüngliche Substanz als gelbe gelatinöse Masse wieder aus. Sie kann ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden und wird erst bei viel höherer Temperatur zerstört. Erhitzt man sie auf dem Platinblech, so erfolgt alsbald eine gelinde Verpuffung und

der Rückstand schmilzt. Letzterer verbrennt endlich bei stärkerer Hitze ruhig und mit russender Flamme.

Salze der Diazoanis-Amidoanissäure. — Die Diazoanis-Amidoanissäure ist eine Doppelsäure, welche, wie ihr Analogon aus der Benzoëgruppe, sich stets mit zwei Atomen Metalloxyd verbindet. Ihre Salze sind theilweise von grosser Schönheit, und während sie in wässeriger Lösung nur eine geringe Beständigkeit zeigen, ertragen sie trocken eine Temperatur, welche 160° übersteigt. Nur die Salze mit den Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen bilden fast ohne Ausnahme gelbe oder grüngelbe Niederschläge.

Das Kalisalz: $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12} = 2\,KaO \, . \left\{ \begin{matrix} C_{16}(H_5N_2)\,O_5 \\ C_{16}(H_6[NH_2])\,O_5 \end{matrix} \right\}$ gewinnt man, indem man die Säure in überschüssigem kohlensauren Kali auflöst. Lässt man hierbei die Temperatur nicht über 60 bis 80° steigen, so entwickelt sich nur Kohlensäure und die Lösung hat eine gelbgrüne Farbe. Beim Erkalten derselben setzt sich das Salz in ovalen Blättchen von goldgelber Farbe ab, welche man auf einem Filter sammelt und mit äusserst verdünntem Alkohol so lange wäscht, bis dieser beinahe farblos abläuft. Das Umkrystallisiren gelingt nicht immer, erscheint es jedoch wünschenswerth, so löst man das Salz bei ungefähr 80° in der geringsten Menge Wasser auf, woraus es dann beim Erkalten zum grössten Theil wieder auskrystallisirt. Es ist kaum möglich, den Rest durch Einengen der Mutterlauge zu gewinnen, da hierbei alsbald eine Gasentwicklung eintritt, welche, neben einer Farbenveränderung der ursprünglich gelbgrünen Lösung in tiefes Braunroth, eine Umsetzung der Verbindung andeutet.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei nachstehende Resultate:

0,626 Grm. lieferten 0,9598 Grm. C_2O_4 = 41,81 Proc. C und 0,2166 Grm. HO = 3,84 Proc. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12} + 4\,HO$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	42,01	41,81
H_{17}	17	3,72	3,84
Ka_2	78	17,07	—
N_3	42	9,19	—
O_{16}	128	28,01	—
	457	100,00	

Die vier Atome Krystallwasser, welche das Salz enthält, werden nicht im Wasserbade abgegeben, und selbst wenn es bis auf

120° erhitzt wird, verliert es nur drei Atome, den Rest aber erst, und zwar schwierig, bei einer Temperatur von beinahe 160° C.

0,7728 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bis 160° erhitzt 0,0613 Grm. HO = 7,93 Proc.

Berechnet $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12} + 4HO$	Gefunden
4 HO 7,88	7,93

0,707 Grm. des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,29 Grm. schwefelsaures Kali = 18,39 Proc. Ka.

Berechnet $C_{32}H_{13}Ka_2N_3O_{12}$	Gefunden
Ka_2 18,50	18,39

Wie oben bemerkt, krystallisirt das Salz in mikroscopischen Blättchen von goldgelber Farbe. Diese zeigen, namentlich wenn sie in einer Flüssigkeit schwimmen, ein äusserst lebhaftes Farbenspiel, ähnlich wie in Wasser vertheiltes krystallisirtes Jodblei. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, schwer löslich in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, unlöslich in Alkohol und Aether. Aus concentrirter wässeriger Lösung wird es durch Alkohol als hellgelbes Pulver gefällt. Bei ungefähr 180° wird es unter schwacher Verpuffung zersetzt. Seine wässerige Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Diazoanis-amidoanissaures Natron, $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12}$, wird in ganz analoger Weise wie das Kalisalz dargestellt, mit welchem es auch in fast allen Beziehungen übereinstimmt.

Es krystallisirt in wohlausgebildeten sechsseitigen Täfelchen von goldgelber Farbe, welche sich schwerer in Wasser lösen als die vorher beschriebene Verbindung. Die nachfolgende Verbrennung zeigt, dass das über Schwefelsäure getrocknete Salz noch drei Atome Krystallwasser enthält und somit die Formel $C_{32}H_{13}Na_2N_3O_{12} + 3HO$ besitzt.

0,3877 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,6518 Grm. C_2O_4 = 45,84 Proc. C und 0,1390 Grm. HO = 3,98 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	46,15	45,84
H_{16}	16	3,85	3,98
Na_2	46	11,06	—
N_3	42	10,09	—
O_{15}	120	28,85	—
	416	100,00	

Diazoanis-amidoanissaures Ammoniumoxyd bildet ebenfalls in Wasser ziemlich leicht lösliche goldgelbe Blättchen, welche beim Kochen der wässerigen Lösung äusserst rasch zersetzt werden.

Das Magnesiasalz bildet grünlichgelbe rundliche Krystalle, welche sich schwer in Wasser lösen.

Mit den alkalischen Erden sowohl als auch den Metalloxyden erzeugt die Diazoanis-Amidoanissäure durchgehends in Wasser unlösliche oder fast unlösliche Salze. Sie scheiden sich beim Vermischen irgend einer wässerigen Lösung eines Erdmetall- oder Metallsalzes mit einer Lösung von Diazoanis-amidoanissaurem Kali als gelbgrüne gelatinöse Massen aus, welche in der Regel schwer auszuwaschen und zu trocknen sind.

Aether der Diazoanis-Amidoanissäure. — Wie die Aether der Diazobenzoësäure habe ich auch die der Diazoanis-Amidoanissäure nicht nach den gewöhnlichen Methoden des Aetherificirens dargestellt, da diese Methoden wegen der Unlöslichkeit der Doppelsäure in alkoholischen Flüssigkeiten, und namentlich auch wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit, wenig Aussicht auf Erfolg boten. Die nachstehend beschriebenen Verbindungen sind direct aus den Aethern der Amidosäure gewonnen und zeigen alle die Eigenschaften, welche von einem wahren Aether der Diazoanis-Amidoanissäure zu erwarten sind.

Diazoanis-amidoaniss. Aethyloxyd: $2C_4H_5O.\left\{\begin{matrix} C_{16}H_5N_2O_5 \\ C_{16}H_6(HN_2)\,O_5 \end{matrix}\right\}$
Zur Gewinnung desselben lässt man nach den bei Darstellung des Diazobenzoë-amidobenzoësauren Aethyloxyds angegebenen Regeln salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidoanissäureäther einwirken. Hat man eine ziemlich concentrirte Lösung angewandt, so scheidet sich alsbald der neugebildete Aether in kleinen Krystallen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren der auf einem Filter von der Mutterlauge befreiten Substanz aus Alkohol wird dieselbe zur Analyse vollkommen rein erhalten.

0,3732 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt 0,8137 Grm. C_2O_4 = 59,46 Proc. C und 0,2002 Grm. HO = 5,96 Proc. H.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	240	59,58	59,46
H_{23}	23	5,74	5,96
N_8	42	10,47	—
O_{12}	96	23,94	—
	401	100,00	

Der diazoanis-amidoanissaure Aethyläther ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der grösste Theil in langen schmalen Blättchen von gelbrother

Farbe wieder aus. Von Aether wird er ebenfalls aufgenommen, in Wasser ist er unlöslich. Die Verbindung ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt sie, giebt beim stärkeren Erhitzen flüchtige Zersetzungsproducte und verbrennt endlich mit russender Flamme. Gegen verdünnte Säuren verhält sie sich wie eine schwache Base, indem sie von denselben, obwohl schwierig und in äusserst geringer Menge, gelöst und durch Zusatz von Ammoniak wieder ausgefällt wird. Concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen sie in derselben Weise wie die freie Säure.

Diazoanis-amidoanissaures Methyloxyd wird in ganz entsprechender Weise wie die Aethylverbindung aus Amidoanissäure-Methyläther gewonnen. Es bildet gelbrothe Blättchen, welche in fast allen Eigenschaften der vorhergehenden Verbindung gleichen.

Zersetzungsproducte der Diazoanis-Amidoanissäure.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigt die Diazoanis-Amidoanissäure dieselbe Wandelbarkeit wie die correspondirende Verbindung aus der Benzoëgruppe. Die resultirenden Zersetzungsproducte sind fast durchweg denjenigen analog, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure liefert.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu Haloïdsäuren. — Wird Diazoanis-Amidoanissäure mit starker Salzsäure erwärmt, so erfolgt alsbald Zersetzung unter Entbindung von Stickstoff und Bildung zweier anderer neuer Substanzen. Die erste derselben scheidet sich als amorphes rothbraunes Pulver ab, während die andere mit Salzsäure verbunden in Lösung bleibt. Verdampft man den grössten Theil der Salzsäure, so nimmt Wasser aus dem Rückstande nur die letztere Verbindung auf, während der rothe Körper ungelöst bleibt. Die lösliche Verbindung bildet nach vollständiger Reinigung weisse, concentrisch gruppirte Nadeln oder strahlig-krystallinische Kugeln. Es war nicht schwer, dieselbe als Chlorwasserstoff-Amidoanissäure zu erkennen. Diese Ansicht wurde durch die Analyse ihres Platinsalzes, welches in schönen gelben prismatischen Krystallen anschiesst, bestätigt.

0,184 Grm. im Wasserbade getrocknet gaben 0,0482 Grm. Pt = 26,2 Proc.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6 . HCl, PtCl_2$	Gefunden
Pt 26,44	26,20

Das zweite Product der Umsetzung, der erwähnte rothe Körper, wird gereinigt, indem man ihn in Alkohol auflöst und die filtrirte Lösung mit Wasser versetzt; er fällt dann sogleich als rothe Masse wieder nieder, welche nach dem Trocknen sehr zusammenschrumpft und ein schön braunrothes Pulver liefert.

Dieser Körper hat den Charakter einer Säure, er löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Flüssigkeiten und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit den Lösungen der Metalloxyde braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Die im Wasserbade getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1365 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3005 Grm. C_2O_4 = 60,04 Proc. C und 0,058 Grm. HO = 4,72 Proc. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $C_{16}H_7O_7$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	60.38	60,04
H_7	7	4,40	4,72
O_7	56	35,22	—
	159	100,00	

In Folge der bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure gemachten Erfahrungen hatte ich mit Bestimmtheit das Auftreten von Chloranissäure erwartet, allein der eben beschriebene Versuch lässt nur die Annahme zu, dass die Umsetzung sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + HCl + HO = \underbrace{C_{16}H_9NO_6,\ HCl}_{\text{Salzsäure-Amido-anissäure}} + \underbrace{C_{16}H_7O_7}_{\text{Rother Körper}} + N_2$$

Höchst wahrscheinlich kommt dem rothen Körper ein doppelt so hohes Atomgewicht zu und er würde demgemäss nach der Formel $C_{32}H_{14}O_{14}$ zusammengesetzt sein.

Ein ganz entsprechendes Verhalten gegen Salzsäure zeigt auch der Aethyläther der Diazoanis-Amidoanissäure. Neben Bildung von Chloräthyl erzeugt sich hier dieselbe braunrothe amorphe Substanz, während zu gleicher Zeit die auftretende Amidoanissäure mit Salzsäure in Verbindung tritt. Letztere Substanz: Salzsäure-Amidoanissäure, gab, nachdem sie im Wasserbade getrocknet worden war, folgende Chlorprocente:

0,2948 Grm. gaben 0,2075 Grm. $AgCl$ = 17,41 Proc. Cl.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6, HCl$	Gefunden
Cl 17,43	17,41

Wie ich auch den Versuch abändern mochte, es ist mir nie gelungen, auch nur Spuren von Chloranissäure bei jener Reaction zu erhalten. Eben so wenig gelang es mir, Bromanissäure durch Zersetzung der Diazoanis-Amidoanissäure mit Bromwasserstoffsäure zu erzeugen, diese bewirkt vielmehr eine ganz analoge Umsetzung wie die Salzsäure.

Jodwasserstoffsäure übt auffallender Weise eine andere Einwirkung aus. Uebergiesst man die Doppelsäure mit einer concentrirten wässerigen Lösung derselben, so erleidet sie bei gelindem Erwärmen eine Umsetzung ganz analog derjenigen, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter den nämlichen Bedingungen erfährt. Es entweicht Stickstoff und zu gleicher Zeit bilden sich Jodanissäure und Jodwasserstoff-Amidoanissäure. Erstere scheidet sich als röthlich gefärbte krystallinische Masse aus, während letztere in der überschüssigen Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt.

Die Jodanissäure bildet nach vollständiger Reinigung äusserst kleine, leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser lösliche Nadeln. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet beim Verbrennen mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd folgende Zahlen:

0,306 Grm. lieferten 0,3923 Grm. C_2O_4 = 34,96 Proc. C und 0,0805 Grm. HO = 2,92 Proc. H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel der Jodanissäure $C_{16}(H_7J)O_6$.

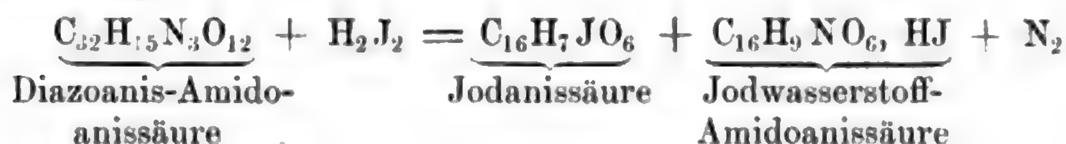
	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	34,53	34,96
H_7	7	2,52	2,92
J	127	45,68	—
O_6	48	17,27	—
	278	100,00	

Die Jodwasserstoff-Amidoanissäure, welche man durch Eindampfen der jodwasserstoffsäurehaltigen Mutterlauge erhält, ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt. Sie krystallisirt in Blättchen oder Nadeln, welche oft sternförmig gruppirt sind. Sie gab nach vollständiger Reinigung durch Umkrystallisiren und nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse nachfolgende Zahlen:

0,4176 Grm. lieferten 0,3314 Grm. AgJ = 42,88 Proc. J.

Berechnet $C_{16}H_9NO_6, HJ$	Gefunden
J 43,05	42,88

Die Umsetzung, welche demnach die Diazoanis-Amidoanissäure durch Jodwasserstoffsäure erleidet, vollendet sich nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + H_2J_2 = \underbrace{C_{16}H_7JO_6}_{\text{Jodanissäure}} + \underbrace{C_{16}H_9NO_6,\ HJ}_{\text{Jodwasserstoff-Amidoanissäure}} + N_2$$

Auch Chlor, Brom und Jod wirken verändernd auf Diazoanis-Amidoanissäure ein; die entstehenden Producte habe ich jedoch nicht genauer untersucht. Eben so wenig habe ich die Veränderungen, welche sie unter dem Einflusse von Schwefelsäure und Salpetersäure erleidet, verfolgt.

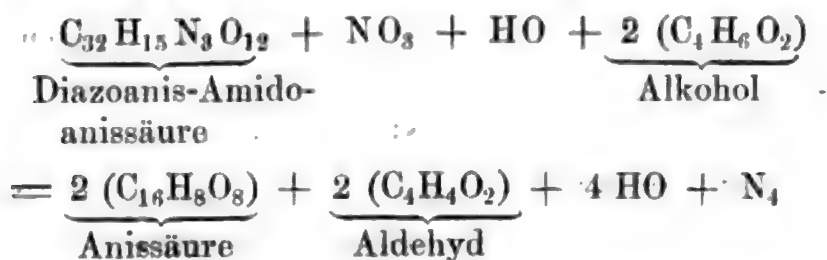
Auch die salpetrige Säure zersetzt die Diazoanis-Amidoanissäure sowohl in Gegenwart von Wasser, wie auch von Alkohol. Die in beiden Fällen entstehenden Producte sind jedoch durchaus verschieden.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol. — Suspendirt man die Doppelsäure in kochendem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, so wird sie rasch unter Stickgasentwicklung gelöst. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols als Rückstand verbleibende Säure, durch Umkrystallisiren von einem gleichzeitig auftretenden harzartigen Körper befreit, krystallisirt in Prismen, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Anissäure besitzen. Das nachstehend analysirte Silbersalz wurde durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

0,3907 Grm. bei 100° getrocknet hinterliessen nach dem Glühen 0,1625 Grm. Ag = 41,6 Proc.

Berechnet $C_{16}H_7AgO_6$	Gefunden
Ag 41,7	41,6

Die Bildung der Anissäure geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + NO_3 + HO + \underbrace{2\,(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}}$$

$$= \underbrace{2\,(C_{16}H_8O_6)}_{\text{Anissäure}} + \underbrace{2\,(C_4H_4O_2)}_{\text{Aldehyd}} + 4\,HO + N_4$$

Von dem Verhalten der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure, welche durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Alkohol in Salylsäure übergeführt wird, weicht also die Diazoanis-Amidoanissäure insofern ab, als sie unter den gleichen Bedingungen sich in die mit der

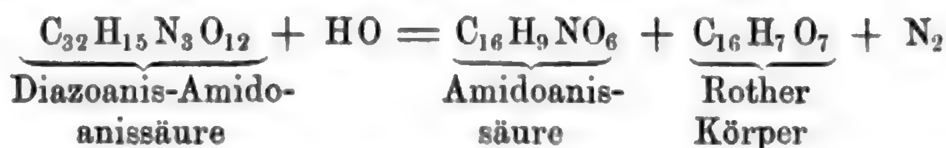
gewöhnlichen Anissäure absolut identische Verbindung umwandelt. — Das Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu salpetriger Säure bei Gegenwart von Wasser habe ich nicht näher verfolgt; ich habe mich nur überzeugt, dass unter den sich bildenden Producten keine Anissäure sich findet.

Verhalten der Diazoanis-Amidoanissäure zu Alkalien. — Wird Diazoanis-Amidoanissäure in wässerigen Alkalien aufgelöst und die entstandene gelbe Lösung längere Zeit gekocht, so sieht man dieselbe bald eine tief braunrothe Farbe annehmen, während sich fortwährend Bläschen von Stickgas entwickeln. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdampft man bis beinahe zur Trockne und versetzt dann mit Essigsäure. Sofort entsteht ein voluminöser Niederschlag, welcher neben einer rothbraunen amorphen Substanz noch eine in weissen Nadeln anschiessende Säure enthält. Beide Körper werden am besten dadurch getrennt, dass man den trocknen Niederschlag mit Aether behandelt, welcher fast nur die weisse Säure aufnimmt, den rothen Körper aber ungelöst lässt. In Folge mehrerer früherer Beobachtungen war es leicht, die durch Aether ausziehbare Säure als Amidoanissäure zu erkennen, während die rothe Substanz, wenigstens was die physikalischen Eigenschaften ausweisen, sich als identisch mit dem Körper herausstellte, welcher durch Einwirkung von Salzsäure auf die Doppelsäure neben Salzsäure-Amidoanissäure entsteht und nach der Formel $C_{16}H_7O_7$ zusammengesetzt ist. Die Identität der weissen krystallisirbaren Säure mit Amidoanissäure wurde nicht allein durch die Krystallform und das Verhalten gegen salpetrige Säure, sondern auch durch die Analyse eines, als weissen amorphen Niederschlag erhaltenen Silbersalzes dargethan.

0,4545 Grm. bei 100° getrocknet hinterliessen beim Glühen 0,1795 Grm. Ag = 39,7 Proc.

Berechnet $C_{16}H_6(NH_2)AgO_6$	Gefunden
Ag 34,4	34,7

Die besprochene Umsetzung ist demnach derjenigen analog, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure unter denselben Bedingungen erfährt; sie vollendet sich nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_{12}}_{\text{Diazoanis-Amido-anissäure}} + HO = \underbrace{C_{16}H_9NO_6}_{\text{Amidoanis-säure}} + \underbrace{C_{16}H_7O_7}_{\text{Rother Körper}} + N_2$$

Die eigenthümliche Zersetzung, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure beim Erhitzen erleidet, scheint auch bei der Diazoanis-Amidoanissäure einzutreten, wenn man sie trocken einer Temperatur

von 180° aussetzt. Allerdings habe ich in dieser Beziehung mit der freien Säure keinen quantitativen Versuch angestellt, allein die Menge Stickstoff, welche aus einer bestimmten Menge Diazoanis-Amidoanissäureäthyläther beim Erhitzen auf 200° erhalten wird, deutet an, dass sich die Verbindung bei dieser Temperatur ähnlich wie die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure spaltet.

0,467 Grm. diazoanis-amidoanissaures Aethyloxyd über Schwefelsäure getrocknet gaben beim Erhitzen auf 200° 25 CC. N von 0° unter 760mm Druck, welche 0,031414 Grm. wiegen = 6,73 Proc. Wenn die nach der Formel:

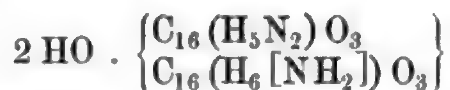


$$2\ C_4H_5O\ .\ \begin{cases} C_{16}H_5N_2O_5 \\ C_{16}H_6(NH_2)O_5 \end{cases}$$

zusammengesetzte Verbindung zwei Atome Stickstoff verliert, so müssen 6,98 Proc. erhalten werden.

Die eben beschriebenen Versuche mögen genügen, um die nahen Beziehungen darzuthun, welche zwischen der Diazoanis-Amidoanissäure und der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bestehen. In der That giebt es kaum zwei zu ein und derselben Klasse gehörige Körper, welche eine grössere Uebereinstimmung sowohl in den physikalischen Eigenschaften als in dem chemischen Verhalten bieten. Diese Analogie, welche die Diazoanis-Amidoanissäure mit ihrem Repräsentant aus der Benzoëgruppe zeigt, findet aber noch in höherem Grade bei den nachfolgenden Verbindungen Statt, so dass es nur eine Copie von einem gegebenen Musterbilde nehmen hiesse, wollte ich von diesen eine gleich detaillirte Beschreibung geben.

Diazotoluyl-Amidotoluylsäure.



$$2\ HO\ .\ \begin{cases} C_{16}(H_5N_2)O_3 \\ C_{16}(H_6[NH_2])O_3 \end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung aus Amidotoluylsäure[1]) ist dieselbe wie die der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure. Unter den näm-

[1]) Die Amidotoluylsäure wurde aus der Noad'schen Toluylsäure gewonnen. Ich betrachte noch immer diese durch Oxydation des Cymens mit Salpetersäure dargestellte Verbindung, trotz der von Strecker und Möller (Annalen der Chemie, Bd. CXIII, S. 67) gegen diese Ansicht geltend gemachten

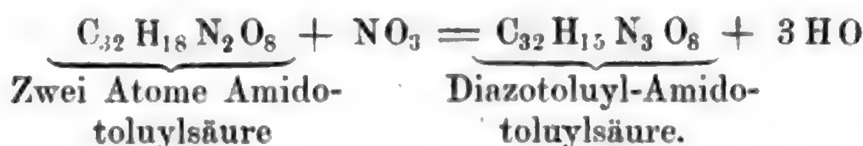
lichen Vorsichtsmaassregeln wie dort lässt man entweder die freie salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidotoluylsäure einwirken, oder man behandelt diese mit einem Aether der salpetrigen Säure. Auch hier scheidet sich alsbald unter denselben Erscheinungen wie bei der Darstellung der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure die neue Verbindung in kleinen gelben Krystallen aus, welche man von der Mutterlauge trennt und dann durch Waschen mit heissem Alkohol vollständig reinigt. Die so zur Analyse vorbereitete und im Wasserbade getrocknete Substanz gab Zahlen, welche die anticipirte Formel bestätigen.

I. 0,2044 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,4555 Grm. C_2O_4 = 60,78 Proc. C und 0,0943 Grm. HO = 5,12 Proc. H.

II. 0,244 Grm. gaben 25,7 CC. Stickstoff von 0° unter 760mm Druck = 0,032294 Grm. = 13,23 Proc.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	61,34	60,78
H_{15}	15	4,79	5,12
N_3	42	13,42	13,23
O_8	64	20,45	—
	313	100,00	

Die Bildung der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure vollendet sich demgemäss nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{32}H_{18}N_2O_8}_{\text{Zwei Atome Amidotoluylsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{32}H_{15}N_3O_8}_{\text{Diazotoluyl-Amidotoluylsäure.}} + 3\,HO$$

Sie krystallisirt in gelben mikroskopischen Prismen, welche sich von den Krystallen der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch ihre bedeutendere Grösse unterscheiden. In Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist sie unlöslich, Säuren lösen sie unter Zersetzung, die

---

Gründe, als die wahre homologe Säure der Benzoësäure. Denn obwohl diese Chemiker auf Grund der Beobachtungen, welche sie über den Schmelzpunkt und die Krystallform an der von ihnen entdeckten Toluylsäure machten, sie als wirklich homolog mit der Benzoësäure glaubten ansprechen zu müssen, so spricht doch das Verhalten ihrer Toluylsäure gegen einige Oxydationsmittel, wodurch sie in Bittermandelöl übergeführt wird, ebenso sehr gegen diese Annahme. Die mannigfachen Derivate der von Noad entdeckten Toluylsäure, welche ich Gelegenheit hatte darzustellen, und welche den entsprechenden Abkömmlingen der Benzoësäure bis zum Verwechseln ähnlich sind, möchten ebenfalls dazu beitragen, derselben ihre frühere Stellung im Systeme zu bewahren.

Alkalien aber ohne Veränderung. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie und verbrennt schliesslich mit russender Flamme. Sie hat weder Geschmack noch Geruch.

Ueber die Salze der Diazotoluyl-Amidotoluylsäure habe ich nur qualitative Beobachtungen gemacht, da ein genaueres Studium derselben wenig lohnend zu sein schien; denn abgesehen von der Kostbarkeit des Materials sind sie nur Wiederholungen der correspondirenden Salze aus der Benzoëgruppe.

Diazotoluyl-amidotoluylsaures Kali bildet eine leicht in Wasser lösliche krystallinische Masse. Aehnlich ist das Natron- und Ammoniaksalz. Besonders letzteres wird beim Kochen seiner wässerigen Lösung leicht zersetzt. Diazotoluyl-amidotoluylsaurer Baryt, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum dargestellt, ist ein gelblicher, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Diazotoluylamidotoluylsaures Silber ist ebenfalls ein Niederschlag, welcher wegen seiner gelatinösen Beschaffenheit sich nur schwer von der Mutterlauge trennen lässt.

Die Umsetzungen, welche die Diazotoluyl-Amidotoluylsäure unter dem Einflusse der Reagentien erleidet, sind ebenfalls nur qualitativ geprüft worden, auch sie sind treue Nachbilder der bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure beschriebenen Erscheinungen. So verwandelt sich dieselbe durch Salpetersäure in eine gelbe krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, welche höchst wahrscheinlich homolog mit der Trinitrooxybenzylensäure ist. Salpetrige Säure verwandelt die in Wasser vertheilte Verbindung in Derivate der Oxytoluylsäure, während die in Alkohol vertheilte Doppelsäure in eine stickstofffreie Verbindung übergeführt wird, welche voraussichtlich die der Salzsäure homologe Säure ist.

Salzsäure bildet, indem zwei Atome derselben mit einem Atom Diazotoluyl-Amidotoluylsäure in Wechselwirkung treten, Chlortoluylsäure und Salzsäure-Amidotoluylsäure, während Stickgas entweicht. Analoge Zersetzungen bewirken Brom- und Jodwasserstoffsäure. Die durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure neben Jodwasserstoff-Amidotoluylsäure entstehende Jodtoluylsäure krystallisirt nach vollständiger Reinigung in weissen zarten Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie zeigt grosse Aehnlichkeit mit Jodbenzoësäure.

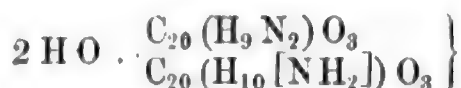
0,2105 Grm. bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,2835 Grm. C_2O_4 = 36,73 Proc. C und 0,0542 Grm. HO = 2,86 Proc. H.

Diese Zahlen bestätigen die Formel: $C_{16}H_7JO_4$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	36,64	36,73
H_7	7	2,67	2,86
J	127	48,48	—
O_4	32	12,21	—
	262	100,00	

Die Jodwasserstoff-Amidotoluylsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in weissen Nadeln. Sie besitzt die Formel: $C_{16}H_9NO_4$, HJ.

Diazocumin-Amidocuminsäure.



$$2\,HO\,.\left.\begin{array}{l} C_{20}(H_9N_2)O_3 \\ C_{20}(H_{10}[NH_2])O_3 \end{array}\right\}$$

Die Diazocumin-Amidocuminsäure ist unter allen den beschriebenen Verbindungen am schwierigsten zu erhalten. Ihre Darstellung gelingt am besten, wenn man die in einer Probirröhre befindliche alkoholische Lösung der Amidocuminsäure durch Eis abkühlt und dann salpetrige Säure einleitet, wobei man übrigens mit der grössten Sorgfalt einen Ueberschuss der salpetrigen Säure vermeiden muss. Am besten unterbricht man die Zufuhr derselben, sobald die Lösung durch sich ausscheidende Krystalle sich zu trüben beginnt. Bei ruhigem Stehen setzt sich dann die ganze Quantität der gebildeten neuen Verbindung ab. Man sammelt dieselbe auf einem Filter und reinigt sie durch Waschen mit kaltem Alkohol. Nachher über Schwefelsäure getrocknet gab sie bei der Analyse nachfolgende Zahlen:

0,2259 Grm. mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,5477 Grm. C_2O_4 = 64,91 Proc. C und 0,1356 Grm. HO = 6,66 Proc. H.

Diese Zahlen entsprechen der aufgestellten Formel: $C_{40}H_{23}N_3O_8$.

	Berechnet		Gefunden
C_{40}	240	65,04	64,91
H_{23}	23	6,24	9,66
N_3	42	11,38	—
O_8	64	17,34	—
	369	100,00	

Die Diazocumin-Amidocuminsäure krystallisirt in gelben mikroskopischen Prismen oder Blättchen. Sie ist beinahe unlöslich in kal-

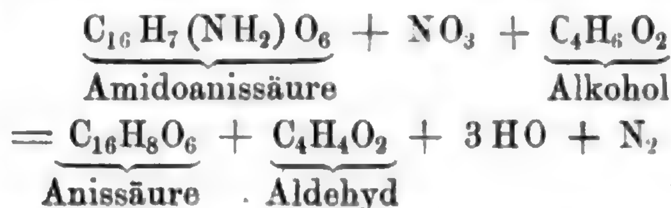
tem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser. Unter allen den beschriebenen analog zusammengesetzten Verbindungen ist sie bei Weitem die unbeständigste und wird schon beim Kochen mit Alkohol unter Stickgasentwicklung zersetzt. Im Uebrigen zeigt sie die charakteristischen Reactionen der früher beschriebenen Doppelsäuren.

Diazocumin-amidocuminsaurer Baryt bildet nach dem Trocknen ein gelblichweisses amorphes Pulver.

Diazocumin-amidocuminsaures Silber fällt beim Versetzen der kalten ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber als gelbe amorphe Masse nieder.

Anhang.

Bei Beschreibung der Darstellung der verschiedenen Doppelsäuren ist stets darauf aufmerksam gemacht worden, dass es nothwendig sei, die Bildung derselben möglichst in der Kälte vorzunehmen und, soweit es angehe, einen Ueberschuss von salpetriger Säure zu vermeiden. Durch die Veränderungen, welche die Doppelsäuren, namentlich wenn sie in kochendem Alkohol vertheilt sind, durch die salpetrige Säure erleiden, ist zum Theil schon klar geworden, inwiefern ein Ueberschuss der letzteren der Erzielung einer möglichst grossen Ausbeute hinderlich sein kann. Die Bildung der der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure analogen Säuren erfolgt aber gar nicht, wenn man sogleich eine *grosse* Menge überschüssige salpetrige Säure auf eine heisse alkoholische Lösung der Amidosäure einwirken lässt. In diesem Falle verläuft die Reaction in ganz anderer Weise, nämlich so, dass die in der Amidosäure anzunehmende Atomgruppe NH_2 einfach durch ein Atom Wasserstoff substituirt wird, unter Entbindung von Stickgas und gleichzeitiger Bildung von Wasser und Aldehyd, wie folgende Gleichung ausdrückt:

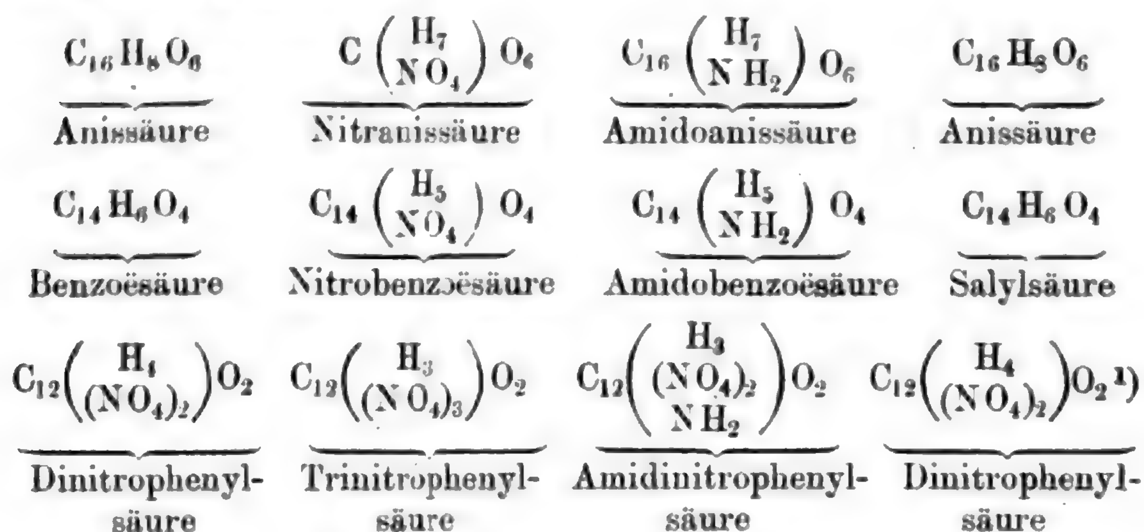


$$\underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_6}_{\text{Amidoanissäure}} + NO_3 + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$
$$= \underbrace{C_{16}H_8O_6}_{\text{Anissäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 3\,HO + N_2$$

Man bewirkt diese Zersetzung durchgehends am besten in der Weise, dass man in zuvor mit salpetriger Säure gesättigten und dann zum Sieden erhitzten Alkohol eine ebenfalls kochende alkoholische Lösung der Amidosäure einträgt und dann noch in die siedende Mischung einen andauernden Strom salpetriger Säure leitet.

Man bemerkt hierbei in der Regel, dass die Mischung eine braunrothe Farbe annimmt, während eine lebhafte Entbindung von Stickstoff sich zeigt, welche so lange andauert, bis jede Spur Amidosäure zersetzt ist. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so entfernt man den überschüssigen Alkohol durch Destillation und reinigt die gewöhnlich röthlich gefärbte rückständige Säure durch Umkrystallisiren, Sublimation u. s. w.

Alle Amidosäuren, welche ich bis jetzt zu prüfen Gelegenheit hatte, lassen sich auf diese Weise in eine Säure überführen, welche entweder isomer oder identisch mit derjenigen ist, aus welcher die Amidosäure durch Nitrirung und nachherige Reduction der nitrirten Säure entstanden gedacht werden kann, wie sich in nachstehenden Formeln ausspricht:



Nach obigem Verfahren[2]) lassen sich mit Leichtigkeit Verbindungen darstellen, welche sonst nur mit grosser Mühe in reinem Zustande zu gewinnen sind. Es ist allgemein bekannt, welche Schwierigkeit es hat, die Anissäure frei von Nitranissäure zu erhalten, wenn man dieselbe nach der gewöhnlichen Methode durch Behandlung des Anisöles mit Salpetersäure darzustellen versucht. Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man geradezu das Anisöl durch Kochen mit starker Salpetersäure in Nitranissäure verwandelt und dann die aus letzterer durch Reduction erzeugte Amidoanissäure nach der oben angegebenen Vorschrift in Anissäure überführt. Nach vollständiger Reinigung durch Krystallisation zeigt sich dieselbe als absolut identisch mit der gewöhnlichen Anissäure.

---

[1]) Vergl. S. 80. — [2]) Natürlich wird diese Reaction auch zur Entdeckung neuer Körper Veranlassung geben. Ich bin im Augenblick damit beschäftigt, sie zur Zersetzung der Amide zweibasischer Säuren anzuwenden.

Ebenso gewährt jene Reaction eine höchst einfache Darstellungsmethode für die von Kolbe und Lautemann beschriebene Salylsäure. Man hat nur nöthig, die Amidobenzoësäure in der angegebenen Weise durch salpetrige Säure zu zersetzen, um sie fast vollständig in Salylsäure umzuwandeln, welche man dann weiter, am besten durch Sublimation und nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser, reinigt. Die so entstehende Verbindung hat alle die Eigenschaften, welche der durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entstehenden stickstofffreien Säure zukommen (vergl. S. 213).

Sie gab so dargestellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,2807 Grm. gaben mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt 0,7008 Grm. C_2O_4 = 68,1 Proc. C und 0,1252 Grm. HO = 4,96 Proc. H.

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $C_{14}H_6O_4$

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	68,85	68,10
H_6	6	4,92	4,96
O_4	32	26,23	—
	122	100,00	

Das durch Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als weisser krystallinischer Niederschlag erhaltene Silbersalz gab nach dem Trocknen bei 100° C. nachfolgende Silberprocente:

0,4235 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1998 Grm. Ag = 47,18 Proc.

Berechnet $C_{16}H_5AgO_4$		Gefunden
Ag	47,16	47,18

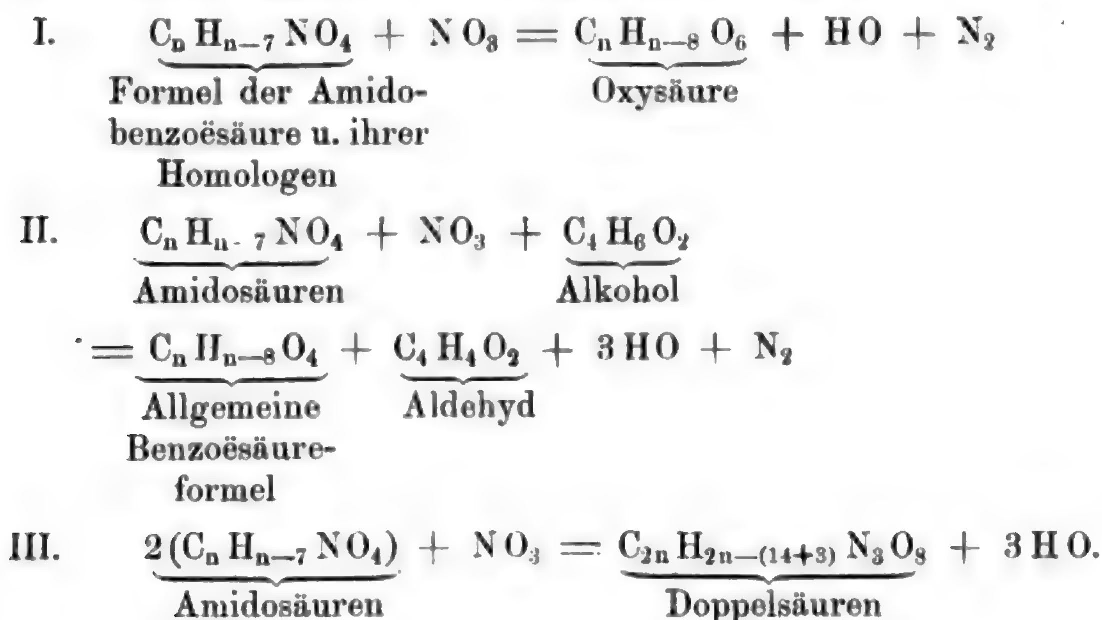
Zur Gewinnung der Salylsäure kann man zweckmässig auch die alkoholische Mutterlauge verwenden, aus welcher die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure bei ihrer Darstellung niederfiel. Sie enthält je nach Umständen eine grössere oder geringere Menge Salylsäure, welche in diesem Falle entweder nach der vorher besprochenen Reaction sich direct aus Amidobenzoësäure gebildet hat, oder auch durch weitere Einwirkung der salpetrigen Säure auf schon gebildete Diazobenzoë-Amidobenzoësäure entstanden sein kann.

Ebenso erhält man bei Darstellung der Diazoanis-Amidoanissäure in der Regel eine grosse Menge Anissäure als Nebenproduct, welche nach dem Verdampfen der Mutterlauge durch öfteres Umkrystallisiren zu reinigen ist.

Weshalb durch die besprochene Reaction sich die Amidoanis-

säure in wirkliche Anissäure verwandelt, die Amidobenzoësäure dagegen in die mit der gewöhnlichen Benzoësäure isomere Salylsäure übergeht, davon lässt sich zur Zeit ein Grund nicht angeben.

Aus obigen Versuchen erhellt, dass die Producte, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren aus der Klasse der aromatischen Säuren entstehen, verschieden sind, je nach den Bedingungen, unter welchen die Reaction sich vollzieht, wie durch nachstehende allgemeine Gleichungen ausgedrückt wird:



I. $$\underbrace{C_n H_{n-7} NO_4}_{\text{Formel der Amidobenzoësäure u. ihrer Homologen}} + NO_3 = \underbrace{C_n H_{n-8} O_6}_{\text{Oxysäure}} + HO + N_2$$

II. $$\underbrace{C_n H_{n-7} NO_4}_{\text{Amidosäuren}} + NO_3 + \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}}$$
$$= \underbrace{C_n H_{n-8} O_4}_{\text{Allgemeine Benzoësäureformel}} + \underbrace{C_4 H_4 O_2}_{\text{Aldehyd}} + 3 HO + N_2$$

III. $$\underbrace{2(C_n H_{n-7} NO_4)}_{\text{Amidosäuren}} + NO_3 = \underbrace{C_{2n} H_{2n-(14+3)} N_3 O_8}_{\text{Doppelsäuren}} + 3 HO.$$

Am Schlusse dieser Abhandlung sei es mir vergönnt, dem Herrn Professor Kolbe zu Marburg und dem Herrn Professor Hofmann zu London meinen Dank für die Unterstützung auszusprechen, welche sie mir bei dieser Arbeit gewährten und für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie mir ihre Laboratorien zur Ausführung derselben zur Verfügung stellten.

XVII.

Directe quantitative Bestimmung der Kohlensäure kohlensaurer Salze, und Braunsteinanalyse;

von H. Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 129; 1861.)

Seit längerer Zeit bediene ich mich zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen wie auch zur Braunsteinanalyse und zu ähnlichen Zwecken eines Verfahrens [1]), welches die Kohlensäure direct durch Wägung giebt, und dabei eben so leicht und rasch aus-

[1]) In der fünften Auflage seiner quantitativen chemischen Analyse S. 367 sagt Fresenius über obiges Verfahren Folgendes:

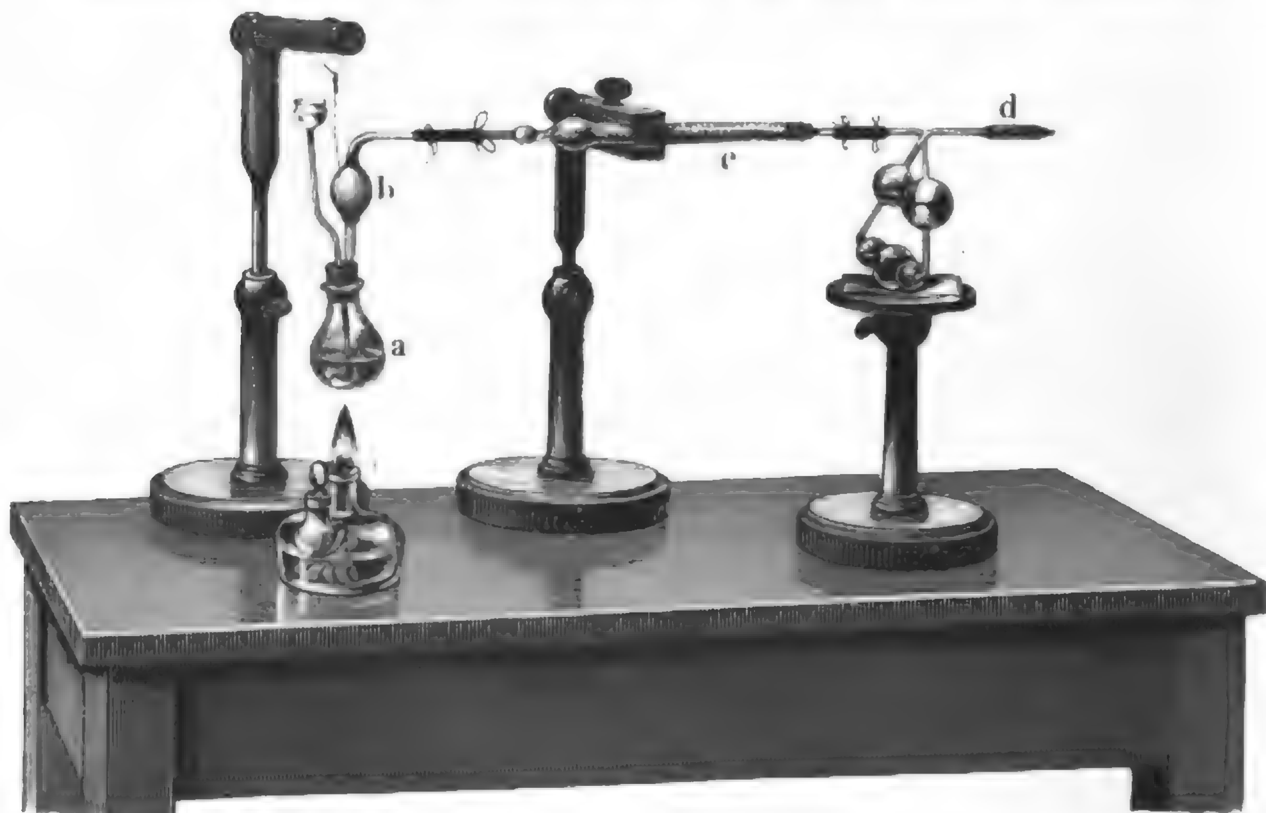
„Dieses Verfahren, früher seltener angewandt, ist von Kolbe neuerdings sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht unter Benutzung aller in den letzten Jahren von Mulder, Stolba und Kolbe gemachter Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben, und bin überzeugt, dass diese Methode wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit bald vielfache Anwendung finden wird."

Was diese letzte Aeusserung betrifft, so bin ich mit meinem geehrten Freund ganz einverstanden. Dass aber die Form, welche er meiner Vorrichtung gegeben hat, eine praktischere sei, davon möchte ich eher das Gegentheil behaupten. An Stelle des einen Chlorcalciumrohrs, welches ich angewandt habe, hat Fresenius zwei verschiedene Uförmige Trockenröhren, an Stelle meines einfachen einzigen Kaliapparates abermals zwei Uförmige Absorptionsröhren treten lassen, welche beide gewogen werden müssen. Und ausserdem hat derselbe mein kleines 100 Cubikcentimeter fassendes Entwickelungsfläschchen durch eins von dreifacher Grösse ersetzt, wodurch es nöthig wird, zur Austreibung des grossen zuletzt in diesem Gefäss bleibenden Kohlensäurevolumens eine so beträchtliche Menge Luft durchzusaugen, dass noch eine besondere neue Vorrichtung hat angebracht werden müssen, um diese zuvor von Kohlensäure zu befreien.

Mein Verfahren ist übrigens noch einer kleinen Verbesserung fähig, welche ich längst in Anwendung gebracht habe, und welche darin besteht, das kleine Entwickelungsfläschchen nur halb so gross, d. h. von nur 50 Cubikcentimeter Inhalt zu nehmen. Die Menge der zu Ende der Operation durch-

zuführen ist, wie es genaue Resultate liefert. Dieses Verfahren ist sehr ähnlich dem, welches wir bei der Elementaranalyse organischer Verbindungen anwenden; und unterscheidet sich von diesem hauptsächlich dadurch, dass das Verbrennungsrohr durch ein gewöhnliches Gasentwickelungsgefäss substituirt ist. Die Einrichtung des Apparats ist aus der hier beigefügten Figur ersichtlich.

Das weithalsige Fläschchen *a* von etwa 100 CC. Inhalt ist durch einen massiven, doppelt durchbohrten Gummistopfen leicht verschliessbar. Durch diesen Stopfen geht die unterhalb desselben



etwas verengte Trichterröhre, deren unteres, dünn ausgezogenes Ende je nach Umständen entweder vertical hinabgeht und nahe über dem Boden mündet, oder, wie obige Figur zeigt, ein wenig aufwärts gebogen ist. In die zweite grössere Oeffnung des Stopfens passt das ziemlich weite Ende eines knieförmig gebogenen Gasleitungsrohrs mit angeblasener Kugel *b*, welche mit Baumwolle gefüllt ist, oder auch ganz leer bleibt. Das Ganze ist an einem Platindraht frei schwebend aufgehängt. — Jene Kugel dient dazu, das beim Erhitzen

---

zusaugenden Luft ist dann so unbedeutend, dass der Kohlensäuregehalt derselben (kein Milligramm betragend) vernachlässigt werden kann. Jedenfalls ist diese Luftmenge nicht grösser, als diejenige, welche man früher bei den Elementaranalysen nach beendeter Verbrennung durch den Kaliapparat hindurchsog. *H. K.* (1865.)

der Flüssigkeit im Gefässe *a* verdampfende Wasser zum grössten Theile zu condensiren und wieder zurückfliessen zu lassen. Die hier nicht condensirte Feuchtigkeit wird in dem Chlorcalciumrohr gebunden. Der mit diesem weiter communicirende Kaliapparat ist am äussersten Ende mit einem, Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat enthaltenden Röhrchen *d* verbunden, welches, mittelst eines übersiegelten Körkchens aufgesetzt, einen integrirenden Bestandtheil desselben bildet. Es hat den Zweck, das aus der Kaliflüssigkeit beim Hindurchstreichen der Luft verdunstende Wasser zurückzuhalten.

Es genügt nicht, die zu untersuchende Substanz in dem Kölbchen *a* mit Wasser zu übergiessen und dann durch das Trichterrohr die Säure einzubringen. Denn auch wenn letzteres unten etwas aufwärts gebogen ist, steigen Kohlensäurebläschen darin ununterbrochen auf. Diese Fehlerquelle lässt sich aber leicht dadurch vermeiden, dass man die Oeffnung mit Quecksilber absperrt.

Bei den in Wasser löslichen Verbindungen, oder den in Wasser unlöslichen aber durch Säure leicht zersetzbaren Carbonaten, welche man in ganzen Stücken anwenden kann, genügt es, das Trichterrohr unten entweder so gebogen, wie die Figur zeigt, oder bloss in eine verticale Spitze ausgehend, in eine auf dem Boden befindliche Quecksilberschicht eintauchen zu lassen.

Nachdem der Kaliapparat gewogen und mit dem Chlorcalciumrohr verbunden ist, bringt man die gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz ins Zersetzungsgefäss, fügt sodann den Kork luftdicht und so tief ein, dass die Spitze der Trichterröhre unter dem Quecksilber mündet, und zieht durch letzteres Wasser in hinreichender Menge ein, am Besten durch Saugen an einem über das Röhrchen *d* geschobenen Gummischlauch. Auf gleiche Weise saugt man nachher auch die Säure in kleinen Portionen ein.

Die Kohlensäureentwickelung geht, bei Anwendung von nicht zu viel Säure auf einmal, ruhig von Statten; sie wird gegen Ende der Zersetzung durch Erwärmen mittelst einer kleinen Spiritusflamme unterstützt. Die Absorption in dem Kaliapparat verläuft ganz so, wie bei der organischen Elementaranalyse; der Gasstrom kann jedoch, sobald alle im Apparat befindliche Luft durch die Kohlensäure verdrängt ist, viel rascher gehen, als bei der Elementaranalyse. Um zuletzt alle in der sauren Zersetzungsflüssigkeit noch aufgelöste Kohlensäure zu entfernen und ebenfalls dem Kaliapparat zuzuführen, genügt es nicht, durch Saugen bei *d* Luft durch das Trichterrohr hindurch zu ziehen, sondern die Flüssigkeit muss während dem bis zum Aufkochen erhitzt werden.

Die Gewichtszunahme, welche nach beendetem Versuch der Kaliapparat erfahren hat, entspricht bei gut geleiteter Operation sehr genau der Menge der ausgetriebenen Kohlensäure. Auch wenn man, wie es bei der Analyse von kohensaurem Kalk, Baryt u. s. w. nöthig ist, verdünnte Salzsäure zur Zersetzung anwendet, darf man nach beendeter Zersetzung die salzsaure Flüssigkeit aufkochen. Keine Spur Salzsäure gelangt dabei in den Kaliapparat.

Hat man fein gepulverte, in Wasser unlösliche Körper zu analysiren, so ist der Verschluss des Trichterrohrs durch eine den Boden des Gefässes bedeckende grössere Quecksilberschicht unthunlich, weil das Quecksilber immer einen Theil des feinen Pulvers mechanisch einhüllt und vor dem Zutritt der Säure schützt. In diesem Falle bewirkt man den Verschluss sehr zweckmässig durch einen kleinen Quecksilbertropfen, den man in den Trichter eingiesst, nachdem man durch denselben die Säure in das Zersetzungsgefäss hat einfliessen lassen. Dieser Quecksilbertropfen bleibt immer in der engen aufwärts gebogenen Spitze des Trichterrohrs hängen und hindert vollständig die Communication nach aussen. Will man hernach aufs Neue Säure in das Zersetzungsgefäss einbringen, so giesst man davon nach Bedarf in den Trichter und saugt gelinde bei *d*; der Quecksilberpfropf fliesst dann aus, die darüberstehende Flüssigkeit folgt nach und der Verschluss wird sofort leicht durch ein neues Quecksilbertröpfchen hergestellt.

Ich theile nachstehend einige Kohlensäurebestimmungen von Kalkspath und kohlensaurem Natron mit, welche die Genauigkeit des Verfahrens beurtheilen lassen. Dazu bemerke ich, dass keine dieser Analysen mit Einschluss der Wägungen länger als eine halbe Stunde Zeit in Anspruch genommen hat.

I. Die aus 0,442 Grm. eines in Stücken angewandten reinen durchsichtigen Kalkspaths durch verdünnte Salzsäure ausgetriebene Kohlensäure bewirkte eine Gewichtszunahme des Kaliapparates um 0,195 Grm.

II. 0,609 Grm. desselben Kalkspaths gaben bei gleicher Behandlung 0,268 Grm. Kohlensäure.

Aus diesen Zahlen berechnet sich der Kohlensäuregehalt zu 44,1 und 44,0 Proc. Der reine Kalkspath enthält 44,0 Proc. Kohlensäure.

I. 0,969 Grm. chemisch reines entwässertes kohlensaures Natron, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,401 Grm. Kohlensäure.

II. 1,112 Grm., mit verdünnter Salzsäure zerlegt, gaben 0,461 Grm. Kohlensäure.

Die gefundene Kohlensäuremenge beträgt demnach 41,4 resp.

41,45 Proc., welche Zahlen mit dem berechneten Kohlensäuregehalt 41,5 des kohlensauren Natrons fast genau übereinstimmen.

Nicht minder gut unter sich übereinstimmende Zahlen habe ich bei den folgenden Braunsteinanalysen erhalten. Der untersuchte Braunstein enthielt noch kohlensauren Kalk, dessen Menge jedesmal neben dem Sauerstoffgehalt bestimmt wurde. Eine grössere Menge desselben, aufs Feinste gepulvert und bei 120° C. getrocknet, wurde noch heiss in ein mehrere Gramme davon fassendes Füllrohr gebracht, und diese Menge zu den verschiedenen Analysen benutzt. — Man verfährt am Besten auf folgende Weise.

Das mit einem Körkchen gut verschlossene gefüllte Röhrchen wird gewogen, dann nach Gutdünken eine passende Menge seines Inhalts in das Zersetzungsgefäss gegossen, darauf rasch verkorkt und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge der angewandten Substanz.

Nachdem der das unten aufwärts gebogene Trichterrohr enthaltende Gummipfropf fest aufgesetzt ist, wird verdünnte Schwefelsäure in hinreichender Menge eingesogen, das Trichterrohr alsdann durch einen Quecksilbertropfen unten verschlossen, und nun das Zersetzungsgefäss mittelst einer kleinen Spirituslampe allmälig stärker, zuletzt unter anhaltendem Durchsaugen von Luft bis zum Aufkochen erhitzt.

Die Gewichtszunahme des Kaliapparats entspricht der Menge der aus dem kohlensauren Kalk entbundenen Kohlensäure. Der Kaliapparat wird nach der Wägung sofort wieder mit dem Chlorcalciumrohr verbunden. Wenn das Zersetzungsgefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser möglichst gut abgekühlt ist, bringt man die Oxalsäure ein, und zwar saugt man gleich die ganze erforderliche Menge dieser Säure in warmer, ziemlich concentrirter Lösung auf einmal durch das Trichterrohr ein, welches dann sofort durch einen Quecksilbertropfen abgesperrt wird. Noch einfacher ist es, nach Abnahme des Stopfens, eine angemessene Menge krystallisirter Oxalsäure einzutragen und rasch wieder zu verschliessen, was sich ohne den geringsten Verlust leicht ausführen lässt.

Erst bei gelindem Erwärmen durch eine untergesetzte Spirituslampe beginnt Kohlensäure in erheblicher Menge frei zu werden und in continuirlichem Strome sich zu entwickeln, dessen Stärke mit der Flamme leicht regulirt werden kann. Nachdem durch die Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, kann man die Gasentwickelung bedeutend beschleunigen, ohne befürchten zu müssen, dass Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hin-

durchgeht. Sollte einmal der Gasstrom zu rasch gehen, so kann man ihn sofort und sicher durch Eintauchen des Zersetzungsgefässes in kaltes Wasser mässigen. — Zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins ist es nöthig, die Flüssigkeit zuletzt stärker zu erhitzen. Erst wenn schwarze Partikelchen darin nicht mehr sichtbar sind, wird auf die angegebene Weise Luft durch die zum Sieden gebrachte Flüssigkeit hindurchgesogen.

Nach diesem Verfahren habe ich folgende Resultate gewonnen:

I. Das Gewicht der angewandten Substanz betrug 1,091 Grm., die Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks 0,030 Grm., die weitere Gewichtszunahme desselben nach Zerlegung des Braunsteins 0,789 Grm.

II. Gewicht des aus demselben Füllrohr genommenen Braunsteins = 1,198 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks = 0,032 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des Braunsteins = 0,866 Grm.

III. Gewicht des aus demselben Füllrohr genommenen Braunsteins = 0,605 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des kohlensauren Kalks = 0,016 Grm. Gewichtszunahme des Kaliapparats nach Zersetzung des Braunsteins = 0,439 Grm.

Hieraus berechnet sich der Procentgehalt des analysirten Braunsteins an kohlensaurem Kalk und Mangansuperoxyd wie folgt:

	I.	II.	III.
Kohlensaurer Kalk	6,25	6,0	6,0
Mangansuperoxyd	71,60	71,6	71,8

Wie man sieht, lässt die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen nichts zu wünschen übrig. Bei der Ausführung jener Analysen sind, ähnlich wie bei der Elementaranalyse, noch manche kleine Nebenumstände zu beachten, deren specielle Erwähnung überflüssig erscheint. Jeder, welcher eine Elementaranalyse zu machen versteht, wird sie zu berücksichtigen wissen.

XVIII.

Ueber die Säuren des Benzoëharzes;

von H. Kolbe und E. Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 136; 1861.)

Im Juliheft des letzten Jahrgangs der Annalen der Chemie (Bd. CXV, S. 113) veröffentlichten wir eine kurze Notiz über die Säuren des Benzoëharzes, worin wir mittheilten, dass verschiedene Sorten Benzoë, und besonders die sehr schöne Mandelbenzoë von Sumatra, eine Säure enthalten, welche sich in der Zusammensetzung und den Eigenschaften von der Benzoësäure wesentlich unterscheide. Wir vermutheten damals, diese Säure möchte mit der von Möller und Strecker aus der Vulpinsäure dargestellten Toluylsäure [1]) identisch sein, wofür besonders ihre leichte Schmelzbarkeit und annähernd auch die procentische Zusammensetzung spricht. Die Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzungen ist indessen nicht so gross, als es nach einer ersten Analyse schien; denn wenn auch der Kohlenstoffgehalt der analysirten Säure dem der Toluylsäure sehr nahe kommt, so ergaben zahlreiche Analysen den Wasserstoffgehalt doch immer constant um 0,6 bis 0,5 Proc. zu gering, eine Differenz, welche viel zu beträchtlich ist, um sie auf Rechnung eines Beobachtungsfehlers zu schreiben, zumal bekanntlich die Verbrennungen in der Regel einen kleinen Ueberschuss an Wasserstoff finden lassen. — Dies veranlasste uns zunächst, unseren Versuchen eine andere Richtung zu geben, und wir überzeugten uns bald, dass die fragliche Verbindung nicht Toluylsäure, noch überhaupt eine einfache Säure, sondern ein Säuregemisch ist.

Ihre Darstellung aus dem Benzoëharz geschah nach der schon von Scheele angegebenen Methode. Vier Theile fein gepulvertes Harz wurden mit 1 Theil gelöschtem Kalk und 30 Theilen Wasser eine Viertelstunde gekocht und filtrirt. In dem durch Eindampfen eingeengten Filtrat bewirkte überschüssige Salzsäure zuerst jedesmal

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXIII, S. 64.

eine milchige Trübung. Erst nach längerem Stehen erfüllte sich die Flüssigkeit mit kleinen Krystallen, die sich von der Krystallisation der Benzoësäure schon im Ansehen sehr unterschieden. Aus der siedend heissen concentrirten Lösung des Kalksalzes setzte sich die Verbindung nach dem Vermischen mit Salzsäure stets als schweres Oel ab. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war sie meist rein und vollkommen weiss. Auch bei recht langsamer Krystallisation erhält man immer nur unregelmässige und undeutliche Blättchen.

Sie schmilzt bei 94° C., unter Wasser sogar noch leichter. Ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ist nach oberflächlicher Schätzung ungefähr dieselbe, wie bei der Benzoësäure. Sie lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen leicht und unverändert sublimiren; ihre Dämpfe reizen stark zum Husten. — Uebermangansaures Kali erzeugt in der sauren wässerigen Lösung sofort Bittermandelöl. — Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2218 Grm. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome 0,5725 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser, entsprechend 70,4 Proc. Kohlenstoff und 5,3 Proc. Wasserstoff.

0,270 Grm. gaben 0,695 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser, entsprechend 70,3 Proc. Kohlenstoff und 5,4 Proc. Wasserstoff.

Die Toluylsäure enthält 70,6 Proc. Kohlenstoff und 5,9 Proc. Wasserstoff.

Auch die Zusammensetzung des in undeutlichen Krystallen sich absetzenden Kalksalzes weicht von der des toluylsauren Kalks zu beträchtlich ab, um für letzteren gelten zu können.

0,2011 Grm. desselben gaben 0,639 Grm. Kohlensäure und 0,1036 Grm. Wasser, entsprechend 61,3 Proc. Kohlenstoff und 4,1 Proc. Wasserstoff.

0,2599 Grm. gaben 0,5815 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser, entsprechend 61,0 Proc. Kohlenstoff und 4,2 Proc. Wasserstoff.

Der toluylsaure Kalk enthält 61,9 Proc. Kohlenstoff und 4,5 Proc. Wasserstoff.

Bei unseren Versuchen, aus obigen Zahlen für die in Rede stehende Substanz eine Formel zu construiren, ergab sich, dass die gefundene Zusammensetzung am Besten und sehr gut auf die einer dreibasischen Säure von der Formel: 3 HO . $C_{46}H_{17}O_9$ passt, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	70,4	70,4	70,3
H_{20}	20	5,1	5,3	5,4
O_{12}	96	24,5	—	—
	392	100,0		

ferner:

	berechnet		gefunden	
C_{46}	276	61,5	61,3	61,0
H_{17}	17	3,9	4,1	4,2
Ca_3	60	13,3	—	—
O_{12}	96	21,3	—	—
	449	100,0		

Ungeachtet dieser Uebereinstimmung hatte die Existenz einer solchen dreibasischen Säure für uns zu geringe Wahrscheinlichkeit, um uns mit diesem Resultat zu begnügen. Schon die Flüchtigkeit derselben deutet auf einfachere Verhältnisse hin. Die Wahrnehmung, dass die Säure mit übermangansaurem Kali so leicht Bittermandelöl erzeugt, erinnerte uns an das gleiche Verhalten der Zimmtsäure und führte uns weiter auf die Idee, dass die fragliche Säure Zimmtsäure enthalten möchte.

Zieht man die Formel der letzteren von der obigen Formel ab, so restirt ein Körper von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{12}O_8$.



$$C_{46}H_{20}O_{12} - C_{18}H_8O_4 = C_{28}H_{12}O_8.$$

Es fällt sofort in die Augen, dass dieser Rest die Elemente von 2 Atomen Benzoësäure enthält, und es schien uns fortan kaum mehr zweifelhaft, dass wir eine aus 2 Atomen Benzoësäure und 1 Atom Zimmtsäure bestehende Säure, entweder eine Tripelsäure, oder ein blosses Gemenge derselben in jenem Mischungsverhältnisse in Händen hatten. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, suchten wir durch fractionirte Fällungen Salze von verschiedener Zusammensetzung zu gewinnen. Gleich der erste Versuch hat unsere Erwartungen in so weit noch übertroffen, als es uns gelang, durch solche fractionirte Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd fast ganz reines zimmtsaures und benzoësaures Silberoxyd zu erhalten.

Wir theilten die zur vollständigen Fällung der bekannten Menge des angewandten Ammoniaksalzes nöthige Lösung des salpetersauren Silberoxyds in nahezu drei gleiche Theile, und fällten zunächst etwa mit der Hälfte des ersten Drittels. Zu der von diesem ersten Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fügten wir dann anderthalb weitere Drittel der Silberlösung und endlich zu der von diesem zweiten Niederschlage getrennten Lösung das letzte Drittel hinzu. Diese drei Niederschläge wurden jeder für sich nach gehörigem Auswaschen bei 100° C. getrocknet und analysirt.

Erste Fällung: 0,378 Grm. gaben 0,579 CO_2 und 0,097 HO.
Hieraus berechnen sich 41,8 Proc. C und 2,8 Proc. H.
Das zimmtsaure Silberoxyd enthält 42,3 Proc. C und 2,7 Proc. H.
Zweite Fällung: 0,400 Grm. gaben 0,583 CO_2 und 0,091 HO.
Hieraus berechnen sich 39,7 Proc. C. und 2,5 Proc. H.
Dritte Fällung: 0,338 Grm. gaben 0,455 CO_2 und 0,067 HO.
Hieraus berechnen sich 36,6 Proc. C. und 2,2 Proc. H.
Das benzoësaure Silberoxyd enthält 36,6 Proc. C. und 2,1 Proc. H.

Die aus letzterem Salze wieder abgeschiedene Säure besass alle Eigenschaften der Benzoësäure und gab mit übermangansaurem Kali kein Bittermandelöl mehr.

Um volle Gewissheit darüber zu haben, dass die aus dem Benzoëharz ausgezogene Säure wirklich aus Benzoësäure und Zimmtsäure bestehe, mischten wir reine Harnbenzoësäure und aus dem flüssigen Storax gewonnene farblose Zimmtsäure in dem Verhältniss von zwei Aequivalent der ersteren auf ein Aequivalent der letzteren, und lösten das Gemisch in siedendem Wasser. Die nach dem Erkalten auskrystallisirte Substanz gleicht weder der Benzoësäure, noch der Zimmtsäure, aber jener aus dem Benzoëharz gewonnenen Säure ganz und gar, auch schmilzt sie wie diese unter Wasser, ehe dasselbe seine Siedetemperatur erreicht hat, und, im trocknen Zustande erhitzt, bei ungefähr 94° C.

Durch diesen Gegenversuch wird zugleich ein Bedenken beseitigt, welches wir anfänglich selbst dagegen hegten, dass ein Gemenge der bei 121° C. schmelzenden Benzoësäure und der erst bei 129° C. schmelzenden Zimmtsäure einen so auffallend niedrigen Schmelzpunkt von 94° C. haben solle. Während bei den Mischungen zweier fetten Säuren der Schmelzpunkt niemals 10° C. tiefer ist, als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden Bestandtheils, sehen wir hier bei der Mischung zweier aromatischer Säuren den Schmelzpunkt um 26° C. unter den der am Leichtesten von beiden schmelzenden Benzoësäure herabgehen.

Es blieb noch die Frage zu entscheiden, ob die in Rede stehende Substanz ihre beiden Bestandtheile in wenn auch nur loser chemischer Verbindung enthält, oder nur ein blosses Gemenge derselben ist. Für die erstere Annahme spricht besonders der Umstand, dass die Producte von verschiedenen Darstellungen, ja auch aus verschiedenem Harz, immer dieselbe Zusammensetzung zeigten. Darf hier wirklich von einer chemischen Verbindung die Rede sein, so ist sie jedenfalls eine ausserordentlich lockere; denn nicht bloss durch fractionirte Fällung, sondern auch durch blosse Krystallisation unter besonders günstigen Verhältnissen gelingt es, die Bestandtheile zu trennen.

Wir haben nämlich nachträglich gefunden, dass wenn man die Verbindung in einer grossen Menge heissen Wassers löst, und das, was sich beim Erkalten zuerst ausscheidet, rasch abfiltrirt, diese Krystallisation aus Zimmtsäure besteht.

0,337 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,902 Grm. Kohlensäure und 0,168 Grm. Wasser, entsprechend 72,7 Proc. Kohlenstoff und 5,6 Proc. Wasserstoff. Die Zimmtsäure enthält 72,9 Proc. Kohlenstoff und 5,4 Proc. Wasserstoff.

Obige Beobachtungen dürfen auch in pharmacologischer Hinsicht von einigem Interesse sein, da eine Zimmtsäure enthaltende Benzoësäure, sei sie auf nassem Wege oder durch Sublimation aus dem Harz gewonnen, voraussichtlich andere Wirkungen hat, als die reine Benzoësäure. — Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so braucht man eine Probe davon bloss mit Kalkmilch zu kochen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu fällen und mit übermangansaurem Kali zu versetzen. Ist dann kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt.

XIX.

Ueber Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl;

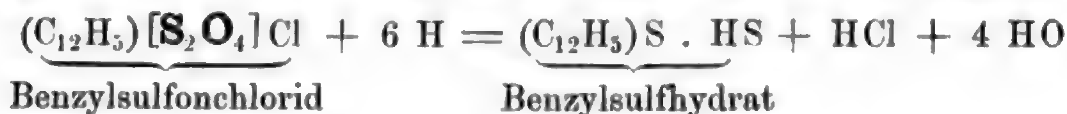
von Dr. Carl Vogt.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 142; 1861.)

Die unverkennbare Analogie, welche die organischen Schwefelsäuren mit den organischen Kohlensäuren, z. B. die Methylschwefelsäure mit der Essigsäure und die Benzylschwefelsäure mit der Benzoësäure darbieten, lässt vermuthen, dass auch die anderen Derivate der Kohlensäure, die Aldehyde, Acetone und Alkohole, unter den organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure ihre Analoga haben, wie bereits Kolbe S. 133 dargelegt hat. In der Hoffnung, einen der Benzylschwefelsäure zugehörigen aldehydartigen Körper von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ zu erhalten, welcher zu jener Säure

in dem nämlichen Zusammensetzungsverhältniss stehen würde, wie das Benzoëaldehyd zur Benzoësäure, unterwarf ich auf Veranlassung von Prof. Kolbe das Benzylsulfonchlorid: $(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]Cl$ demselben Zersetungsprocess, wodurch es diesem früher gelungen war, das Cyanbenzoyl in Benzoëaldehyd zu verwandeln.

Als ich Benzylsulfonchlorid, welches von Wasser ausserordentlich langsam verändert wird, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammenbrachte, erlitt jenes alsbald eine durch den intensiven Geruch des flüchtigen Productes sich zu erkennen gebende Veränderung. Aber wie die Zusammensetzung dieses Products ausweist, verläuft der Process in einem anderen Sinne. Die reducirende Wirkung des Wasserstoffs geht weit über die vermuthete Grenzlinie hinaus; statt bloss das Chloratom zu substituiren, entzieht der Wasserstoff dem Benzylsulfonchlorid zugleich auch alle vier Sauerstoffatome und verwandelt es ganz unerwarteter Weise in Benzylsulfhydrat: $(C_{12}H_5)S.HS$.



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]Cl}_{\text{Benzylsulfonchlorid}} + 6\,H = \underbrace{(C_{12}H_5)S\,.\,HS}_{\text{Benzylsulfhydrat}} + HCl + 4\,HO$$

Ohne das ursprünglich vorgesteckte Ziel aus den Augen zu verlieren, habe ich zuvörderst diese interessante flüchtige ölartige Verbindung zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht, deren Ergebnisse ich nachstehend mittheile.

Die Darstellung des Benzylsulfhydrats geschieht am Besten auf folgende Weise. In einer geräumigen Digerirflasche wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und wenn die Gasentwickelung lebhaft im Gange ist, das Benzylsulfonchlorid [1]) zugesetzt. Dasselbe umlagert sofort das Zink in fester Adhäsion und hemmt den weiteren lebhaften Fortgang der Gasentwickelung. Man muss daher darauf Bedacht nehmen, dass das Zink über das auf dem Boden befindliche Chlorid weit hinausragt, und dass so die Gasentwickelung, wenn auch in schwächerem Maasse, sich fortsetzt. Man lässt die Flasche mit ihrem Inhalt am Besten 24 Stunden stehen und unterwirft dann erst das Ganze der Destillation. Beim Erhitzen wird die Wasserstoffentwickelung wieder lebhafter, und mit den Wasserdämpfen geht das gebildete Sulfhydrat über, welches, im vorgelegten Kühlapparat condensirt, in der Vorlage als Oel sich ansammelt.

---

[1]) Dieses Chlorid wurde durch Destillation von benzylschwefelsaurem Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen. Das zur Darstellung der Benzylschwefelsäure benutzte Benzol war aus benzoësaurem Natron durch Destillation mit der äquivalenten Menge von Kalkhydrat dargestellt.

Die rückständige Salzlösung enthält eine zweite, viel weniger flüchtige, feste Schwefelverbindung, das Zweifach-Schwefelbenzyl, welche sich weiter unten beschrieben findet.

Man kann obige Mischung auch sofort destilliren, allein die Masse steigt dann in Folge der ungemein lebhaften Gasentwickelung leicht über.

Unterwirft man grössere Mengen des Chlorids dieser Reduction, so ist es gut, das bei der ersten Destillation übergegangene Oel noch einmal auf gleiche Weise mit Zink und Schwefelsäure zu behandeln, um das noch beigemengte Benzylsulfonchlorid vollständig in Sulfhydrat umzuwandeln.

Das so bereitete, über Chlorcalcium getrocknete und rectificirte Benzylsulfhydrat hat folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes öliges Liquidum von sehr intensivem, widerlichem Geruch, hat 1,078 specif. Gewicht bei 24° C., siedet bei nahezu 165° C. Es ist mit Wasser nicht mischbar, ertheilt demselben aber seinen starken Geruch. Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht. Es brennt mit leuchtender weisser Flamme. Auf die Haut gebracht verursacht es bald einen brennenden Schmerz. Sein Dampf reizt die Augen und verursacht beim längeren Verweilen in einer damit imprägnirten Atmosphäre Schwindel; doch gehen diese Affectionen bald wieder vorüber. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,260 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.
II. 0,268 Grm. gaben 0,641 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.
III. 0,2783 Grm. gaben 0,6665 Grm. Kohlensäure und 0,1477 Grm. Wasser.
IV. 0,285 Grm. mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und zuletzt im Sauerstoffstrom erhitzt gaben 0,589 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	65,5	65,7	65,2	65,3	—
H_6	6	5,4	5,6	5,7	5,9	—
S_2	32	29,1	—	—	—	28,4
	110	100,0				

Das Benzylsulfhydrat löst Schwefel mit gelblicher und Jod mit dunkel rothbrauner Farbe. Von seinem Verhalten gegen Salpeter-

säure und gegen Sauerstoff bei Anwesenheit von Ammoniak wird weiter unten die Rede sein.

Es theilt mit den bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, sehr leicht das eine in Form von Schwefelwasserstoff darin vorhandene Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen. Besonders gross ist seine Verwandtschaft zum Quecksilber. Fügt man einen Tropfen davon zu trocknem Quecksilberoxyd, so erfolgt eine ausserordentlich starke Erhitzung, in Folge deren das Ganze umhergeschleudert wird. Selbst die Lösung des Sulfhydrats in viel Alkohol erhitzt sich mit Quecksilberoxyd unter Bildung von Benzylsulfid-Quecksilber ziemlich beträchtlich.

Benzylsulfid-Natrium: $(C_{12}H_5)S$. NaS, bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Eintragen von Natrium in Benzylmercaptan, und hinterbleibt nach dem Verjagen des überschüssigen Sulfhydrats als weisse Salzmasse. Es wird von Alkohol gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure in diese alkoholische Lösung bildet sich eine neue Verbindung, welche vielleicht dem salicylsauren Natron: NaO . $(C_{12}H_5O_2)$ $[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$ O analog zusammengesetzt ist: NaO . $(C_{12}H_5S_2)$ $[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$ O.

Die Verbindungen mit den schweren Metallen sind meist gelb oder bräunlich gefärbt, sehr voluminös, in Wasser unlöslich, schmelzen beim Erhitzen und werden durch starke concentrirte Mineralsäuren in die betreffenden Metallsalze und Benzylsulfhydrat zerlegt. Ich habe von diesen folgende untersucht:

Benzylsulfid-Blei: $(C_{12}H_5)S$. PbS, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Benzylsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd als schön gelber krystallinischer Körper nieder, welcher getrocknet Seideglanz zeigt und zerrieben ein äusserst zartes Pulver bildet. Beim Erhitzen auf etwa 120° C. geht die gelbe Farbe in eine schön zinnoberrothe über; bei stärkerem Erhitzen auf 200° C. nimmt es wieder die anfängliche gelbe Farbe an. Ueber 230° C. hinaus erhitzt schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer gelben Masse. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,355 Grm. gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,0755 Grm. Wasser.
II. 0,2735 Grm. mit Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt hinterliessen beim Glühen 0,1945 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	33,9	33,7
H_5	5	2,3	2,3
S_2	32	15,0	—
Pb	104	48,8	48,6
	213	100,0	

Das Benzylsulfid-Kupfer setzt sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Benzylsulfhydrat und essigsaurem Kupferoxyd als blassgelber Niederschlag ab.

Benzylsulfid-Quecksilber: $(C_{12}H_5)S$. HgS. — Wie schon bemerkt, wirkt das Benzylmercapten auf Quecksilberoxyd ausserordentlich heftig ein. Am Besten stellt man die Verbindung durch Einbringen von fein gepulvertem rothem Quecksilberoxyd in die alkoholische Lösung des Sulfhydrats dar. Die resultirende weisse Salzmasse wird mit kochendem absolutem Alkohol mehrmals ausgezogen, woraus das Salz beim Erkalten in weissen haarfeinen Nädelchen sich ausscheidet. Getrocknet hat es Seideglanz.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,318 Grm. gaben 0,400 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm Wasser.

II. 0,3585 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1695 Grm. metallisches Quecksilber, welches sich in dem vorderen kalten Theile des Verbrennungsrohrs condensirt hatte.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	34,5	34,3
H_5	5	2,4	2,7
S_2	32	15,3	—
Hg	100	47,8	47,3
	209	100,0	

Obiges Salz bildet mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)S$. HgS + HgCl. Dieselbe entsteht, wenn man alkoholische Sublimatlösung mit der gleichen Lösung von Benzylsulfhydrat vermischt. Die aus kochendem Alkohol umkrystallisirte Doppelverbindung scheidet sich beim Erkalten in weissen Krystallblättchen aus, welche nach dem Trocknen Seideglanz besitzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,7795 Grm. gaben 0,595 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm Wasser.

II. 0,2035 Grm. gaben 0,117 Grm. metallisches Quecksilber.

III. 0,711 Grm. gaben 0,3195 Grm. Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen folgender procentischen Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	20,9	20,8
H_5	5,0	1,5	1,6
S_2	32,0	9,3	—
Hg_2	200,0	58,0	57,5
Cl	35,5	10,3	11,1
	344,5	100,0	

Das Benzylsulfid-Silber fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzylsulfhydrat und salpetersaurem Silberoxyd als blassgelber krystallinischer Körper nieder.

Mit Platinchlorid und Goldchlorid entstehen Niederschläge von bräunlicher Farbe.

Verhalten des Benzylsulfhydrats gegen Oxydationsmittel. — Bringt man in eine, verkehrt mit dem Liebig'schen Kühlapparat verbundene Retorte Benzylsulfhydrat zu überschüssiger Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, so färbt sich das Oel alsbald durch Absorption von Stickoxyd oder salpetriger Säure dunkelroth. Bei gelindem Erwärmen beginnt zu einem gewissen Zeitpunkte eine Reaction, welche sich durch Ausstossen von rothen Dämpfen bemerklich macht. Man hört dann auf weiter zu erhitzen. Die einmal begonnene Einwirkung setzt sich von selbst fort, und zwar stossweise mit intermittirenden kleinen Detonationen, welche bisweilen so heftig sind, dass Theile der Flüssigkeit in den Retortenhals und Kühlapparat geschleudert werden. Nach beendeter Zersetzung hat sich das anfangs oben aufschwimmende Oel auf dem Boden der Retorte angesammelt. Es erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, welche durch Wasser von der anhängenden Säure möglichst gut befreit und dann in siedendem Alkohol, worin es zuerst zu einem gelblichen Oele schmilzt, gelöst wird. Die Verbindung krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in weissen glänzenden Nadeln von 1 bis 2 Linien Länge. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0,2845 Grm. gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.
II. 0,4055 Grm. lieferten nach Carius's Methode der Schwefelbestimmung behandelt 0,875 Grm. schwefelsauren Baryt.
III. 0,6535 Grm. gaben 1,586 Grm. Kohlensäure und 0,268 Grm. Wasser.
IV. 0,3115 Grm. gaben 0,660 Grm. schwefesauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
			I. u. II.	III. u. IV.
C_{12}	72	66,05	66,1	66,1
H_5	5	4,60	4,7	4,6
S_2	32	29,35	29,7	29,1
	109	100,00		

Der aus dem Benzylsulfhydrat durch Salpetersäure gebildete Körper ist demnach Zweifach-Schwefelbenzyl: $(C_{12}H_5)S_2$. Seine Entstehung erhellt leicht aus folgender Gleichung:



$$(C_{12}H_5)S \,.\, HS + NO_5 = (C_{12}H_5)S_2 + NO_4 + HO.$$

Das Zweifach-Schwefelbenzyl ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, schmilzt bei 60° C. zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, welches während langsamen ruhigen Erkaltens bisweilen erst bei 25° C. wieder erstarrt. Es ist schwer flüchtig, lässt sich aber bei ziemlich hoher Temperatur unzersetzt destilliren.

Eben so leicht, wie das Zweifach-Schwefelbenzyl aus dem Benzylsulfhydrat durch Oxydation darzustellen ist, lässt es sich durch unmittelbare Zuführung von Wasserstoff wieder in Benzylsulfhydrat umwandeln. Diese Umwandlung erfolgt, wenn man Zweifach-Schwefelbenzyl zu einer Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und Salzsäure hinzufügt. Sofort haucht die Mischung den intensiven Geruch des Benzylsulfhydrats aus, dessen Vorhandensein man auch leicht an der intensiv gelben Färbung erkennen kann, welche ein mit essigsaurem Blei benetztes Papier sofort annimmt, wenn man es mit dem ausströmenden Gas in Berührung bringt. Ich habe mich durch einen Gegenversuch überzeugt, dass die Dämpfe von Zweifach-Schwefelbenzyl Bleipapier nicht verändern.

Ich habe noch eine zweite sehr merkwürdige Bildungsweise des Zweifach-Schwefelbenzyls beobachtet, welche den Körper in sehr schönen, ½ Zoll langen, regelmässig ausgebildeten Krystallen von klarstem Wasser liefert. Dies geschieht, wenn man Benzylsulfhydrat in alkoholischer Ammoniakflüssigkeit löst und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem etwa zur Hälfte damit gefüllten, etwas weiten Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überlässt. Je langsamer die Verdunstung von Statten geht, desto schöner und grösser werden die Krystalle. Sie sind orthorhombische Prismen mit makro- und brachydiagonaler Abstumpfung der Seitenkanten und einem einfachen Doma. Ein auf diese Weise dargestelltes Zweifach-Schwefelbenzyl hat zu den oben mit III. und IV. bezeichneten Analysen gedient.

Diese Umwandlung des Benzylsulfhydrats in Zweifach-Schwefelbenzyl geschieht nicht in verschlossenen Gefässen, sondern nur dann, wenn die Luft Zutritt hat. Welche Rolle hierbei das Ammoniak spielt, weiss ich nicht zu erklären. Seine Gegenwart ist dazu nothwendig, denn eine alkoholische Lösung des Benzylsulfhydrats für sich setzt beim Verdunsten an der Luft kein Zweifach-Schwefelbenzyl ab.

Wie schon oben erwähnt, tritt das Zweifach-Schwefelbenzyl in geringer Menge auch neben dem Benzylsulfhydrat bei der Darstellung desselben auf, und bleibt nach dem Abdestilliren des letzteren in der sauren Zinklösung zurück. Ich halte es hiernach nicht für unwahrscheinlich, dass das Benzylsulfonchlorid in Berührung mit Zink und Schwefelsäure zunächst in Zweifach-Schwefelbenzyl übergeht und dass aus diesem erst das Benzylsulfhydrat entsteht.

Endlich bildet sich Zweifach-Schwefelbenzyl neben anderen Producten in reichlicher Menge auch bei der Behandlung des Sulfhydrats mit Fünffach-Chlorphosphor. Chlorwasserstoffsäuregas entweicht zugleich in beträchtlicher Menge.

In der Absicht, das durch Salpetersäure auf die zuvor angegebene Weise in Zweifach-Schwefelbenzyl verwandelte Benzylsulfhydrat durch weiter gehende Oxydation in die von Kalle entdeckte benzylschweflige Säure (siehe die nächste Abhandlung) zu verwandeln, liess ich die Salpetersäure noch so lange weiter auf das frisch gebildete Zweifach-Schwefelbenzyl bei gelinder Wärme einwirken, bis dieses grösstentheils verschwunden war. Die geringe Menge des ungelöst bleibenden Oels blieb auch nach dem Erkalten flüssig und hatte einen dem Nitrobenzol täuschend ähnlichen Geruch. Ich habe sie nicht weiter untersucht. Die abgegossene saure Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft und zur Syrupconsistenz gebracht. Die syrupdicke fast farblose Masse erstarrt beim Erkalten in grossen Krystallblättchen, welche von den letzten Spuren adhärirender Salpetersäure leicht befreit werden, wenn man sie ins Vacuum über Aetzkalk stellt.

Diese Krystalle zerfliessen an der Luft, schmecken und reagiren stark sauer, sind aber ganz verschieden von denen der benzylschwefligen Säure. Ich habe diese Säure in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd neutralisirt und das gut krystallisirte Zinksalz analysirt.

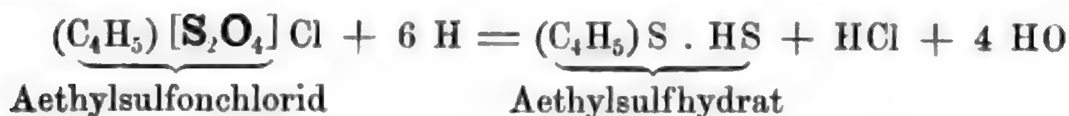
0,9865 Grm. desselben verloren bei 120° C. 0,213 Grm. Wasser.
0,781 Grm. bei 120° C. getrocknet lieferten 0,168 Grm. Zinkoxyd.
0,4545 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,637 Grm. Kohlensäure und 0,1185 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: $ZnO.(C_{12}H_5)S_2O_5 + 6HO$. Das Zweifach-Schwefelbenzyl ist also durch Behandlung mit Salpetersäure zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Indessen steht zu erwarten, dass es gelingen wird, daraus durch andere Oxydationsmittel auch das intermediäre Glied, die benzylschweflige Säure, darzustellen.

Ich bin eben damit beschäftigt, das Benzylsulfhydrat in den betreffenden Alkohol, das Benzyloxydhydrat, zu verwandeln, und werde die Resultate dieser Versuche in einer nächsten Abhandlung mittheilen.

Nachtrag.

Obige Bildung des Benzylsulfhydrats aus Benzylsulfonchlorid veranlasste mich, in gleicher Weise auch das Verhalten des Aethylsulfonchlorids gegen Wasserstoff im status nascens zu prüfen, welches durch den gleichen Reductionsprocess Aethylmercaptan geben müsste:



$$\underbrace{(C_4H_5)\,[S_2O_4]\,Cl}_{\text{Aethylsulfonchlorid}} + 6\,H = \underbrace{(C_4H_5)\,S\,.\,HS}_{\text{Aethylsulfhydrat}} + HCl + 4\,HO$$

Das Aethylsulfonchlorid gewinnt man leicht aus Fünffach-Chlorphosphor und dem Natronsalz der Aethylschwefelsäure, welche ich mir durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure nach dem von Muspratt angegebenen Verfahren bereitete. Es ist ein durch Wasser sehr wenig zersetzbares, farbloses, bei ungefähr 160° C. siedendes Liquidum von stechendem und deutlich an Senföl erinnerndem Geruch [1]).

Bringt man ein paar Tropfen davon zu einer lebhaft Wasserstoff entwickelnden Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so riecht das entweichende Gas augenblicklich stark nach Mercaptan. Ich habe dasselbe zunächst durch einen gewöhnlichen Kühlapparat, dann durch ein Uförmiges, mit Eis umgebenes Rohr gehen lassen, und hernach in die Lösungen verschiedener Metallsalze

---

[1]) Das Aethylsulfonchlorid ist dem Chloräthylsulfonchlorid, welches ich aus isäthionsaurem Natron durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor dargestellt habe, ausserordentlich ähnlich. — Die Chloride der organischen Schwefelsäuren scheinen allgemein von Wasser weit schwieriger zersetzt zu werden, als die entsprechenden Chloride der organischen Carbonsäuren.

eingeleitet. Der mit stinkendem Mercaptandampf geschwängerte Gasstrom erzeugte in essigsaurem Blei eine reichliche braungelbe Fällung, in Sublimatlösung einen weissen, in siedendem Alkohol schwer löslichen Niederschlag, die Doppelverbindung von Aethylsulfid-Quecksilber mit Quecksilberchlorid. Das in dem Uförmigen Rohr condensirte schwere Oel ist unverändertes Aethylsulfonchlorid, welches etwas Mercaptan aufgelöst enthält.

Es ist zu vermuthen, dass die Chloride aller organischen Schwefelsäuren, welche der Benzylschwefelsäure und Aethylschwefelsäure ähnlich zusammengesetzt sind, durch geeignete Behandlung mit Wasserstoff im status nascens in die Sulfhydrate der darin vorhandenen Alkoholradicale übergehen und dass z. B. das Chlorid der Naphtylschwefelsäure das Naphtylsulfhydrat: $(C_{20}H_7)S \cdot HS$ liefert, welches dann vielleicht weiter die Erzeugung des Naphthylalkohols ermöglicht.

Ich habe endlich noch das Verhalten des Chlorids der Essigschwefelsäure: $(C_2H_2)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} Cl_2$ wie oben gegen Wasserstoff geprüft in der Erwartung, daraus Thiacetsäure: $(C_2H_3)[C_2O_2]S \cdot HS$ zu erhalten, und diese Voraussetzung vollkommen bestätigt gefunden.

XX.

Ueber benzylschweflige Säure;

von Dr. Wilhelm Kalle.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 153; 1861.)

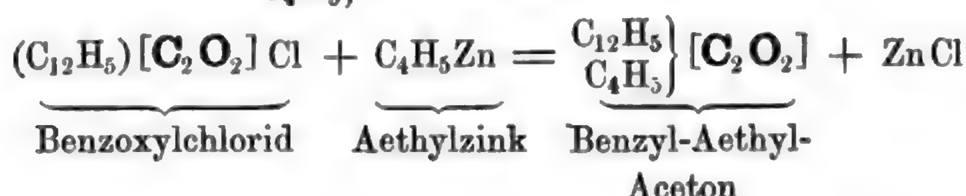
Mit dem Namen benzylschweflige Säure bezeichne ich eine neue Säure, welche sich der von Hobson [1]) entdeckten methylschwefligen Säure (von ihm wohl nicht ganz passend „Methylodithionsäure" genannt) anreiht. Beide deriviren in gleicher Weise von ein Atom zweibasischer schwefliger Säure. Wie die methylschweflige Säure ein Atom Methyl als Substitut eines der vier Sauerstoffatome der schwefligen Säure enthält, so ist in der benzylschwefligen Säure an

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVI, S. 287.

Stelle desselben Sauerstoffatoms ein Atom Benzyl $C_{12}H_5$ enthalten. Die Bildungsweise der letzteren ist indess durchaus verschieden von der der ersteren Säure. Hobson hat die methylschweflige Säure bekanntlich durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in ätherisches Methylzink erhalten; die benzylschweflige Säure entsteht durch einen merkwürdigen Reductionsprocess aus dem Chlorid der Benzylschwefelsäure mittelst Zinkäthyl.

Ich hatte diese beiden Körper in Erwartung eines anderen Erfolgs in Wechselwirkung gesetzt. Meinem Versuche lag die Idee zu Grunde, dass die Acetone, wenn sie nach Kolbe's Theorie von ein Atom zweibasischer Kohlensäure abstammen in der Weise dass sie an Stelle der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Kohlensäure zwei Alkoholradicale enthalten, aus den Chloriden der zugehörenden Säuren durch Austausch des Chlors gegen ein Alkoholradical künstlich sich müssten erzeugen lassen, und dass in gleicher Weise aus den gleichnamigen organischen Derivaten der Schwefelsäure den Acetonen analog zusammengesetzte Körper entstehen möchten, welche statt des Carbonyls C_2O_2 das Sulfonyl S_2O_4 enthalten, im Uebrigen aber den Acetonen gleich constituirt sein würden.

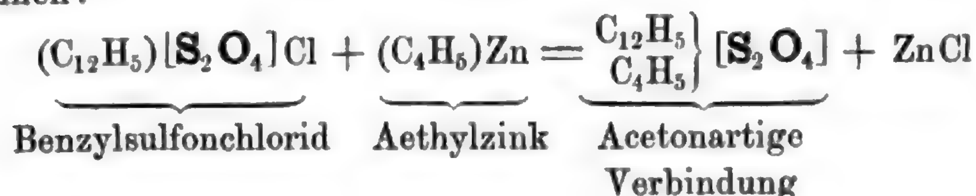
In der That gelang es mir, aus dem Chlorid der Benzoësäure durch Behandlung mit Aethylzink ein gemischtes Aceton von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$ darzustellen:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}]Cl}_{\text{Benzoxylchlorid}} + \underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Benzyl-Aethyl-Aceton}} + ZnCl$$

zu derselben Zeit, wo Freund[1]) nach dem gleichen Verfahren das Chlorid der Essigsäure in das eigentliche Aceton umwandelte.

Ich glaubte nach diesen Erfahrungen erwarten zu dürfen, dass es gelingen werde, mittelst Aethylzink auf gleiche Weise aus dem Chlorid der Benzylschwefelsäure, welches ich nach Kolbe „Benzylsulfonchlorid" nenne, den acetonartigen Körper $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]$ zu gewinnen:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{S_2O_4}]Cl}_{\text{Benzylsulfonchlorid}} + \underbrace{(C_4H_5)Zn}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]}_{\text{Acetonartige Verbindung}} + ZnCl$$

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 22.

Beide wirken lebhaft auf einander ein, aber der Process verläuft hier ganz anders, wie beim Vermischen von Benzoësäurechlorid mit Aethylzink. Statt des Zinks verbindet sich auffallender Weise das Aethyl mit dem Chlor zu Aethylchlorür, welches entweicht, während gleichzeitig aus dem Atomcomplex: $(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]$ eins der vier Sauerstoffatome zu dem Zink tritt, und so benzylschwefligsaures Zinkoxyd entsteht:

$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]Cl}_{\text{Benzylsulfonchlorid}} + \underbrace{(C_4H_5)\mathbf{Zn}}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{ZnO.(C_{12}H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]O}_{\text{Benzylschwefligsaures Zinkoxyd}} + \underbrace{(C_4H_5)Cl}_{\text{Aethylchlorür}}$$

Die benzylschweflige Säure steht zur schwefligen Säure augenscheinlich in der nämlichen Beziehung, wie die Benzylschwefelsäure zur Schwefelsäure; sie ist als schweflige Säure $[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]O_2$ zu betrachten, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Atom Benzyl substituirt enthält, und ist demnach nicht mehr zweibasisch wie jene, sondern eine einbasische Säure. Sie ist isomer mit dem noch zu entdeckenden aldehydartigen Körper [1]) von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]$, von welchem supponirt wird, dass er zur Benzylschwefelsäure dieselbe Stellung einnimmt, wie das Benzoëaldehyd zur Benzoësäure.

Die Darstellung der benzylschwefligen Säure geschieht auf folgende Weise. Reines, zwischen 250 und 260° C. siedendes Benzylsulfonchlorid, durch Destillation von benzylschwefelsaurem [2]) Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen, wird mit etwa dem dreifachen Volumen wasser- und alkoholfreiem Aether gemischt und in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Kolben mit nicht zu viel Aethylzink versetzt. Es erfolgt nicht sogleich eine Reaction; erst nach einiger Zeit sieht man das bis dahin klare Gemisch plötzlich trübe werden, sich erwärmen und ein weisses Pulver absetzen, welches sich fest an die Glaswand anlegt. Wenn die Reaction beendet ist, wird eine neue Menge Aethylzink hinzugefügt, und dies nach jedesmal

---

[1]) Ich war anfangs, ehe ich das Auftreten von Chloräthyl bei der Bildung der benzylschwefligen Säure nachgewiesen hatte, der Meinung, in der benzylschwefligen Säure eben diesen aldehydartigen Körper in Händen zu haben, und glaubte seine Entstehung nach der Band CXVI der Annalen der Chemie, S. 354 gegebenen Gleichung interpretiren zu sollen. Jene Annahme hat sich hernach als irrthümlich erwiesen.

[2]) Die Benzylschwefelsäure war mit reinem, aus Benzoësäure dargestelltem krystallisirtem Benzol bereitet.

erfolgter Einwirkung so oft wiederholt, bis eine herausgenommene Portion den Geruch nach dem Chlorid nicht mehr zeigt. Das Ganze erscheint dann als weisse breiige Masse. Dieselbe enthält ausser dem gebildeten neuen Zinksalz noch Aether und überschüssiges Aethylzink. Der Aether wird durch längeres Erhitzen auf 100° C. entfernt, und darauf das Aethylzink durch Zusatz von Wasser zerstört.

Durch Wasser wird aus diesem Salzrückstande selbst beim Kochen nichts ausgezogen; dagegen löst sich derselbe leicht in mässig concentrirter heisser Salzsäure mit Hinterlassung einer geringen Menge eines unangenehm süsslich riechenden Oels, welches ich aus Mangel an Substanz [1]) nicht näher untersucht habe, welches aber vielleicht der ursprünglich gesuchte acetonartige Körper: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ ist. Die von diesem Oel heiss abgegossene saure Flüssigkeit wird beim Erkalten zuerst milchig trübe, und erfüllt sich zuletzt mit einer prachtvollen weissen Krystallisation. Die Krystalle sind grosse Prismen, oft von einem Zoll Länge; sie sind meist sternförmig gruppirt und besitzen eine federfahnenähnliche Streifung. Dieselben enthalten noch von jenem Oel mechanisch beigemengt, welches auch die der Krystallisation voraufgehende Trübung verursacht. Nachdem das Oel, welches durch beigemengte feste Theile breiige Beschaffenheit hat, durch Abgiessen mit der Mutterlauge von den Krystallen möglichst gut entfernt ist, genügt meist einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, um sie völlig rein zu erhalten.

Diese Krystalle sind die benzylschweflige Säure. Die Analyse der zwischen Fliesspapier möglichst gut abgepressten und hernach kurze Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten, fein gepulverten Substanz gab folgende Zahlen:

0,3873 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,725 Grm. Kohlensäure und 0,1607 Grm. Wasser, 50,9 Proc. Kohlenstoff und 4,6 Proc. Wasserstoff entsprechend.

0,399 Grm. lieferten auf gleiche Weise verbrannt 0,748 Grm. Kohlensäure und 0,1665 Grm. Wasser, entsprechend 51,0 Proc. Kohlenstoff und 4,6 Proc. Wasserstoff.

Den Schwefelgehalt habe ich nach der Carius'schen Methode bestimmt. Die Substanz wurde mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis zur völligen Lösung gekocht, die Lösung darauf mit einem grossen

---

[1]) Von diesem Oel scheint sich desto mehr zu bilden, je stärker sich das Gemisch von Benzylsulfonchlorid und Aethylzink bei der Reaction erhitzt.

Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzt. damit zur Trockne verdampft, und der Salzrückstand über freiem Feuer sehr vorsichtig bis zum ruhigen Fliessen der Masse erhitzt. Der grosse Ueberschuss von kohlensaurem Natron und sehr langsames Erhitzen ist deshalb nothwendig, weil sonst leicht durch die stets sich bildenden Nitroverbindungen Explosionen entstehen.

0,248 Grm. auf diese Weise behandelt gaben 0,4138 Grm. schwefelsauren Baryt, 22,8 Proc. Schwefel entsprechend.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: $C_{12}H_6S_2O_4$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	50,7	50,9	51,0	—
H_6	6	4,3	4,6	4,6	—
S_2	32	22,5	—	—	22,8
O_4	32	22,5	—	—	—
	142	100,0			

Die benzylschweflige Säure hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt in der bereits erwähnten Form, ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, und wird auch von Alkohol und von Aether, besonders von ersterem, in grosser Menge aufgenommen. Sie reagirt und schmeckt stark sauer, ist geruchlos und nicht sublimirbar. Schon über 100° C. fängt sie an sich zu zersetzen, schmilzt noch unter 100° C. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzt sie sich leicht unter Ausgabe unangenehm riechender Dämpfe, welche mit hell leuchtender russender Flamme und starkem Geruch nach schwefliger Säure verbrennen. Eine poröse Kohle bleibt zurück, welche nachher ohne Rückstand verbrennt.

Beim Liegen an der Luft, oder beim Aufbewahren in Luft enthaltenden Gefässen wird die Verbindung feucht und zerfliesst zuletzt, indem sie Sauerstoff aufnimmt und sich zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Die weiteren Zersetzungen sollen unten besonders besprochen werden.

Dass bei der Einwirkung von Aethylzink auf Benzylsulfonchlorid nicht wie ich ursprünglich vermuthete Chlorzink, sondern Chloräthyl entsteht, lässt sich leicht schon daraus schliessen, dass nach vollendeter Zersetzung das Product beim Auflösen in heisser verdünnter Schwefelsäure eine Flüssigkeit giebt, welche verhältnissmässig nur wenig Chlor enthält. Ich habe die Bildung von Chloräthyl ausserdem auch direct nachgewiesen auf folgende Weise: Ich brachte in eine tubulirte Retorte, in deren Hals ein Gasleitungsrohr eingesetzt war, eine Mischung von Benzylsulfonchlorid und wasserfreiem Aether, füllte sie dann mit trocknem Kohlensäuregas, und liess nun durch

eine in den Tubulus eingesetzte, unten zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre, welche oben durch ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukrohr mit dem abwärts geneigten Rohr einer Aethylzink enthaltenden einfachen Spritzflasche communicirte, tropfenweise Aethylzink einfliessen. Mit dem Eintritt der Reaction erfolgte jedesmal Gasentwickelung, welche sich bei nachherigem Erwärmen beträchtlich vermehrte. Das entweichende Gas fing ich in einer Glocke über Kalilauge auf, welche die Kohlensäure vollständig absorbirte. Die nicht unbeträchtliche Menge des unabsorbirt gebliebenen Gases verbrannte beim Entflammen an der Luft mit intensiv grün gesäumter Flamme, wie Chloräthyl. Die grosse Schwierigkeit, das Chloräthyl von dem beigemengten Aetherdampf zu befreien, bestimmte mich, von der Reindarstellung und Analyse desselben abzustehen, zumal da nach jener Beobachtung das Vorhandensein dieses Gases für hinreichend constatirt gelten darf.

Es bleibt noch ein Umstand aufzuklären, nämlich wie es kommt, dass, wenn aus Aethylzink und Benzylsulfonchlorid wirklich Chloräthyl und benzylschwefligsaures Zinkoxyd entstehen, letzteres nachher durch heisses Wasser nicht ausgezogen wird, da doch das Zinksalz, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt hatte, in Wasser löslich ist. Ich vermuthete gleich, dass hier ein basisches Zinksalz gebildet sein möchte, welches sein zweites Zinkoxydatom sehr wohl von dem durch das Wasser zersetzten überschüssigen Aethylzink erhalten haben kann. In der That, wenn man das unlösliche Zinksalz mit viel Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit anrührt und in diese anhaltend Kohlensäure einleitet, nachher kurze Zeit aufkocht und heiss filtrirt, so hat man eine reichliche Menge neutrales benzylschwefligsaures Zinkoxyd in Lösung, welches beim Eindampfen auskrystallisirt.

Die beschriebene Darstellung der benzylschwefligen Säure ist so umständlich und wenig ergiebig, dass ich, wenn auch vergeblich, nach anderen Darstellungsmethoden suchte. Die directe Umwandlung der Benzylschwefelsäure in benzylschweflige Säure auf dieselbe Weise, wie Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, z. B. durch Erhitzen der concentrirten Säure mit Kupfer, gelingt schon deshalb nicht, weil die Einwirkung erst bei einer Temperatur erfolgt, die weit über derjenigen liegt, wobei die leicht veränderliche benzylschweflige Säure zerstört wird. Man erhält bei dieser Reaction nur übelriechende, schweflige Säure enthaltende Zersetzungsproducte.

Versucht man das Benzylsulfonchlorid durch Zink und Schwefelsäure zu reduciren, so wirkt der im status nascens befindliche

Wasserstoff zwar ein, aber es entsteht nicht benzylschweflige Säure, sondern das in der vorstehenden Abhandlung von Vogt beschriebene Benzylsulfhydrat: $C_{12}H_5S$. HS.

Wieder anders verhält sich das Benzylsulfonchlorid bei Behandlung mit einem Gemisch von Eisenfeile und Essigsäure. Hierbei entsteht kein Benzylsulfhydrat, sondern nur Salzsäure und benzylschwefelsaures Eisenoxydul: FeO . $(C_{12}H_5)S_2O_5$, welches aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten in schönen sechsseitigen Tafeln krystallisirt. — In gleicher Weise erhält man durch Behandlung des Chlorids mit Zink und Essigsäure das in farblosen sechsseitigen Tafeln krystallisirende benzylschwefelsaure Zinkoxyd mit 6 Atomen Krystallwasser: ZnO . $(C_{12}H_5)S_2O_5$ + 6 HO. Beim Erwärmen mit Quecksilber und rauchender Salzsäure erfährt das Chlorid fast gar keine Veränderung.

Benzylschwefligsaure Salze.

Die benzylschweflige Säure ist, wie es ihre Zusammensetzung verlangt, eine einbasische Säure; ihre neutralen Salze sind durchweg in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich.

Das Ammoniaksalz, durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt nach dem Eindampfen in farblosen seideglänzenden Blättchen. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether wenig löslich.

Das Barytsalz: BaO . $(C_{12}H_5)S_2O_3$, erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Baryt. Es setzt sich beim Eindampfen der Lösung in Krystallwarzen ab, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich.

0,1838 Grm. lieferten 0,0925 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich 33,1 Proc. Baryt berechnen. Obige Formel verlangt 32,7 Proc. Baryt.

Das Kupfersalz scheidet sich in gelblich-grünen, atlasglänzenden Blättchen aus, nachdem man die durch Kochen der Säurelösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd erhaltene Salzlösung bis beinahe zur Trockne eingedampft hat. Es ist in Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Das Zinksalz: ZnO . $(C_{12}H_5)S_2O_3$, erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd, oder wie Seite 265 besprochen, durch Zerlegung des in Wasser suspendirten unlöslichen basischen Salzes mit Kohlensäure. Es ist in

heissem Wasser nicht viel löslicher, als in kaltem, und scheidet sich während des Eindampfens in farblosen schiefen rhombischen Täfelchen mit abgestumpften Ecken ab. Alkohol und Aether nehmen nur wenig davon auf. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt nachher mit leuchtender Flamme, unter Ausgabe von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von gelbem Zinkoxyd.

0,2667 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,4032 Grm. Kohlensäure und 0,0745 Grm. Wasser, entsprechend 41,2 Proc. Kohlenstoff. und 3,1 Proc. Wasserstoff. Die obige Formel verlangt 41,4 Proc. Kohlenstoff und 2,9 Proc. Wasserstoff.

Benzylschwefligsaures Silberoxyd: $AgO . (C_{12}H_5)S_2O_3$. — Die durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Silberoxyd erhaltene heiss filtrirte Flüssigkeit setzt das in kaltem Wasser schwer lösliche Silbersalz beim Erkalten in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Beim Vermischen der wässerigen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd fällt es als weisser käsiger Niederschlag zu Boden. Derselbe löst sich in kochendem Wasser auf, aus welcher Lösung das Salz beim Erkalten krystallisirt.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung gab folgendes Resultat:

0,4055 Grm. lieferten 0,4318 Grm. Kohlensäure und 0,0803 Grm. Wasser.

0,7002 Grm. mit Salpetersäure zersetzt und mit Salzsäure gefällt gaben 0,4008 Grm. Chlorsilber

	berechnet nach der Formel: $AgO . (C_{12}H_5)S_2O_3$		gefunden
C_{12}	72	28,9	29,0
H_5	5	2,0	2,2
S_2	32	12,9	—
O_4	32	12,9	—
Ag	108	43,3	43,1
	249	100,0	

Das chemische Verhalten der benzylschwefligen Säure verdient genauer und mehrseitiger studirt zu werden, als es mir aus Mangel an Material möglich war. Ich theile darüber folgende Beobachtungen mit. Wie schon erwähnt, verändert sich die feste benzylschweflige Säure beim Stehen an der Luft, auch unter dem Exsiccator in vollkommen trockner Atmosphäre; sie wird feucht, zerfliesst und nimmt bedeutend an Gewicht zu, indem sie allmälig sich zu Benzylschwefelsäure oxydirt. Diese Oxydation erfolgt sofort und vollständig durch Erhitzen mit Salpetersäure.

Wie in diesem Verhalten, so ähnelt sie auch darin der schwefli-

gen Säure, von welcher sie abstammt, dass ihre wässerige Lösung Lackmuspapier erst röthet und dann bleicht.

Wie ferner die schweflige Säure durch Wasserstoff im status nascens zu Schwefelwasserstoff reducirt wird, so verwandelt sich auch die benzylschweflige Säure in Berührung mit Zink und Salzsäure in das von Vogt beschriebene Benzylsulfhydrat:



$$S_2O_4 + 6\ H = 2\ HS + 4\ HO.$$



$$HO\ .\ (C_{12}H_5)S_2O_3 + 4\ H + (C_{12}H_5)S\ .\ HS + 4\ HO.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt heftig auf benzylschweflige Säure ein. Von der anfänglichen Vorstellung ausgehend (Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 354), die Substanz sei eine aldehydartige Verbindung von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2O_4}]$ und in der Erwartung, es werde sich durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor die dem Benzoëchloraldehyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2Cl_2}]$ entsprechende Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[\mathbf{S_2Cl_4}]$ bilden, mischte ich einige Gramme der Substanz mit der zweifach-äquivalenten Menge Fünffach-Chlorphosphor. Schon beim Vermischen tritt eine lebhafte Reaction ein; die Masse verflüssigt sich mit orangegelber Farbe und unter Ausgabe von viel Salzsäuregas. Das Entweichen von Salzsäure beweist, dass hier die Zersetzung in einem anderen Sinne verläuft. Das Destillat enthält ausser der gebildeten neuen Chlorverbindung viel Phosphoroxychlorid und unveränderten Fünffach-Chlorphosphor. Um nicht durch fractionirte Destillation unnöthigen Verlust zu erleiden, und in der Voraussetzung, dass das entstandene Chlorid, ähnlich wie das Benzylsulfonchlorid, durch Wasser nur wenig verändert werde, tröpfelte ich das ganze Destillat in kaltes Wasser. Trotz der Abkühlung war die Reaction so heftig, dass ich den grössten Theil des Materials verlor. Es blieben nur wenige Tropfen eines nicht unangenehm riechenden schweren öligen Chlorids übrig, welches nicht ganz unzersetzt destillirbar und überhaupt schwer flüchtig war. Ich habe es im luftleeren Raume destillirt und analysirt. Doch war die Substanz, wie die Analyse ausweist, nicht rein. Statt 44,8 Proc. Kohlenstoff und 3,1 Proc. Wasserstoff, welche die Formel $(C_{12}H_5)[\mathbf{S_2O_2}]Cl$ verlangt, ergab die Analyse 50,6 Proc. Kohlenstoff und 4,1 Proc. Wasserstoff. — Ich habe aus Mangel an Material diesen Versuch, resp. die Destillation von gleichen Aequivalenten benzylschwefliger Säure und Fünffach-Chlorphosphor, nicht wiederholen können.

Aus obiger Bildungsweise und den Eigenschaften der benzylschwefligen Säure geht aufs Deutlichste hervor, dass die organischen Derivate der Schwefelsäure, so sehr sie auch in manchen Punkten mit den organischen Abkömmlingen der Kohlensäure Analogieen zeigen, doch in vielen wichtigen Punkten sich wesentlich verschieden verhalten und fast eben so von einander abweichen, wie die Schwefelsäure von der Kohlensäure.

XXI.

Ueber Benzyl-Aethyl-Aceton;

von Demselben.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 165; 1861.)

Zu derselben Zeit, wo Freund sich mit der künstlichen Darstellung der Acetone [1]) aus den zugehörenden Säurechloriden beschäftigte, habe ich denselben Gegenstand bearbeitet und gleiche Resultate erhalten. Da mir Freund jedoch mit der Publication seiner Versuche zuvorgekommen ist, so habe ich die Arbeit nicht weiter fortgesetzt. Ich glaube jedoch nachträglich hier die Ergebnisse meiner wenn auch unvollendeten Versuche über diejenigen Verbindungen mittheilen zu sollen, auf welche Freund's Untersuchung sich nicht erstreckt hat.

Chlorbenzoyl und Aethylzink, in nahezu äquivalenten Verhältnissen gemischt, wirken auch nach Verdünnung mit Aether ausserordentlich heftig auf einander ein. Wenn die Aether enthaltende Mischung sich nicht sogleich zersetzt, so erfolgt meist nach sehr kurzer Zeit plötzlich eine stürmische Reaction, wodurch der grösste Theil aus dem Gefässe geschleudert wird. Dieser Uebelstand lässt sich beseitigen, wenn man etwa 20 Cubikcentimeter Chlorbenzoyl, welches mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt ist, in einen geräumigen trocknen Kolben bringt, der zuvor ganz mit Kohlensäure gefüllt war, und nun gewöhnliches ätherhaltiges Aethylzink, so wie es aus dem Frankland'schen Digestor abdestillirt ist, aus einer ein-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 22.

fachen Spritzflasche nach und nach in kleinen Portionen eintröpfelt, wobei man jedesmal mit dem neuen Zusatz so lange wartet, bis die Reaction erfolgt ist. Dieselbe ist selbst bei jener Verdünnung noch ziemlich heftig, und muss durch Eintauchen des Gefässes in Eiswasser gemindert werden.

Wenn zuletzt der Geruch nach Chlorbenzoyl ganz verschwunden ist, treibt man den Aether durch Erwärmen im Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure vollständig aus, und versetzt dann den braunen dickflüssigen Rückstand mit Wasser, welches das gebildete Chlorzink löst und zugleich den kleinen Ueberschuss von Aethylzink zerstört. Obenauf schwimmt eine angenehm ätherartig riechende Oelschicht, welche zum grössten Theile aus dem gebildeten Benzyl-Aethyl-Aceton besteht. Dieses Oel ist schwer flüchtig und geht bei nachheriger Destillation der ganzen Masse mit Wasser, welches deshalb mehrmals erneuert werden muss, nur langsam über.

Das überdestillirte, vom Wasser abgehobene Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 205 und 210° C. als farbloses, das Licht stark brechendes, sehr angenehm und fast genau wie Benzoëäther riechendes Liquidum über. Die Analyse dieses Products stimmte indessen nicht gut mit der aus der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]$ berechneten Zusammensetzung überein. Statt 80,6 Proc. Kohlenstoff und 7,5 Proc. Wasserstoff wurden 78,2 Proc. Kohlenstoff und 8,2 Proc. Wasserstoff gefunden.

Da ich vermuthete, dass jene Differenz zum Theil wenigstens von einem geringen Gehalt an Benzoëäther herrühren möchte, welcher leicht entstehen konnte, wenn der zur Darstellung der Verbindung benutzte Aether alkoholhaltig war, so kochte ich das Product anhaltend mit concentrirter wässeriger Kalilauge, destillirte darauf das unzersetzt gebliebene Oel ab und reinigte es nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Rectification. Es zeigte jetzt bei sonst unveränderten physikalischen Eigenschaften einen constanten Siedepunkt von 210° C. Seine Analyse gab folgende Zahlen.

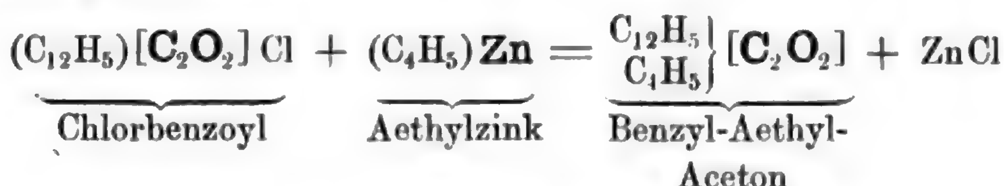
0,242 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,714 Grm. Kohlensäure und 0,1902 Grm. Wasser, woraus sich folgende Zusammensetzung berechnet:

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	80,6	80,5
H_{10}	10	7,5	7,8
O_2	16	11,9	—
	134	100,0	

Diese Zahlen passen genau auf die Zusammensetzung des Benzyl-Aethyl-Acetons: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$.

Auch die gefundene Siedetemperatur stimmt mit der berechneten nahe überein. Offenbar steht das eigentliche Aceton $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$ zu dem essigsauren Methyloxyd: $C_2H_3O.(C_2H_3)[\mathbf{C_2O_2}]O$ in demselben Verhältniss, wie das Benzyl-Aethyl-Aceton: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$ zu dem benzoësauren Aethyloxyd $C_4H_5O.(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}]O$, und man darf daher annehmen, dass die beiden Körperpaare die nämlichen Siedepunktsdifferenzen haben. In der That differiren die des ersten Paares genau um eben so viel, nämlich um 2° C., als die des zweiten. Nahezu dieselbe Differenz findet sich auch beim Aceton der Propionsäure und dem Propionsäureäther.

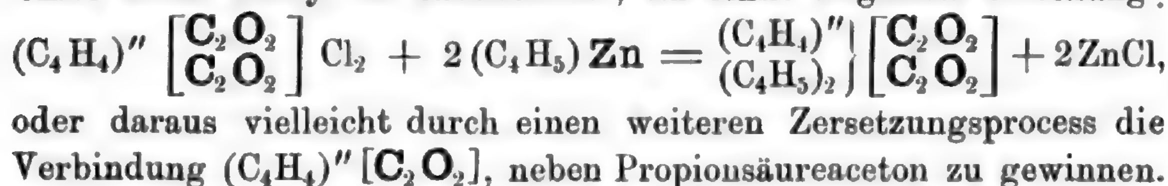
Die Bildung des Benzyl-Aethyl-Acetons wird durch folgende Gleichung interpretirt:



$$\underbrace{(C_{12}H_5)[\mathbf{C_2O_2}]Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} + \underbrace{(C_4H_5)\mathbf{Zn}}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Benzyl-Aethyl-Aceton}} + ZnCl$$

Auffallender Weise vermag sich dieses gemischte Aceton nicht wie die Acetone der fetten Säuren mit saurem schwefligsaurem Natron zu vereinigen. Ob das nahe stehende entsprechende Dibenzylaceton: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]$ (das Benzon) damit eine Verbindung eingeht, ist nicht bekannt.

Es möge hier noch die Erwähnung eines anderen Versuchs Platz finden, welchen ich in der Absicht anstellte, in ähnlicher Weise wie im Chlorbenzoyl, auch im Chlorid der Bernsteinsäure zwei Atome Chlor durch Aethyl zu substituiren, im Sinne folgender Gleichung:



$$(C_4H_4)''\begin{bmatrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{bmatrix}Cl_2 + 2(C_4H_5)\mathbf{Zn} = \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{bmatrix} + 2ZnCl,$$

oder daraus vielleicht durch einen weiteren Zersetzungsprocess die Verbindung $(C_4H_4)''[\mathbf{C_2O_2}]$, neben Propionsäureaceton zu gewinnen.

Das Chlorid der Bernsteinsäure und Aethylzink wirken selbst bei starker Verdünnung mit Aether so heftig auf einander ein, dass bei meinen ersten Versuchen der Inhalt des Kolbens jedesmal herausgeschleudert wurde. Jedoch gelang es mir, durch Eintauchen des Gefässes in Eiswasser und durch langsames Eintröpfeln des ätherhaltigen Aethylzinks die zu starke Erhitzung einigermaassen zu ver-

mindern. Bei der Behandlung des Products mit Wasser und nachheriger Destillation erhielt ich statt der gewünschten Verbindung ein chlorhaltiges Oel von unangenehm brenzlichem Geruch, welches offenbar noch kleine Mengen brenzlicher Zersetzungsproducte der Bernsteinsäure enthielt, und welches so flüchtig war, dass es mir nicht gelang, dasselbe vom Aether zu befreien.

Ich habe aus dem schon angeführten Grunde auch diese Versuche nicht fortgesetzt. Diese letzte Notiz dürfte vielleicht für denjenigen von Interesse sein, welcher es unternimmt, den Gegenstand weiter zu verfolgen.

XXII.

Vermischte Notizen.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 169; 1861.)

1. Rother Farbstoff aus dem Kreosot.

Gelegentlich der zahlreichen Versuche, welche vor zwei Jahren im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um das Phenyloxydhydrat in Salicylsäure umzuwandeln, habe ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt folgende Beobachtungen gemacht.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1^1/_2$ Thln. farblosen käuflichen Kreosots und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte auf 140 bis 150° C., so geht bei dieser Temperatur die Zerlegung der Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd ruhig von Statten, während zugleich Wasser und etwas Kreosot in die Vorlage abdestilliren. Nach und nach fängt der Inhalt der Retorte an sich zu bräunen und, nachdem derselbe 4 bis 5 Stunden lang obiger Temperatur ausgesetzt gewesen ist, erscheint er ganz dunkelbraunroth. Wenn die Gasentwickelung aufhört und die Masse anfängt sich aufzublähen, giesst man sie heiss aus der Retorte in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und kocht unter öfterem Ersatz des verdampften Wassers, bis das beigemengte Kreosot vollständig verjagt ist.

Das Wasser enthält neben freier Schwefelsäure grosse Mengen von Phenyloxydschwefelsäure gelöst; die darunter befindliche, unlösliche, schwarzbraune, teigige Masse erstarrt beim Erkalten zu einem festen Harz. Dasselbe ist sehr spröde, von glänzendem Bruch, ohne Geruch und Geschmack, ganz unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten zum grössten Theile harzartig wieder absetzt, löslich auch in Eisessig. — Die Ausbeute an diesem Harz ist sehr beträchtlich.

Es wird mit prachtvoll purpurrother Farbe von Ammoniak, noch leichter von Kali- und Natronlauge, auch von den kohlensauren Alkalien gelöst, ohne jedoch letztere sichtlich zu zersetzen. Baryt- und Kalkwasser nehmen es ebenfalls, aber in weit geringerer Menge mit rother Farbe auf. Wird die wässerige ammoniakalische Lösung eingedampft, so geht alles Ammoniak fort, und es bleibt ein brauner amorpher, dem Schellack sehr ähnlicher Körper zurück. — Werden die alkoholischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure neutralisirt, so fällt die gelöste Verbindung in schön orangefarbenen amorphen Flocken nieder. Wenn die Fällung in der Wärme geschieht, so ballen die Flocken harzartig zusammen, und der Niederschlag erscheint dann je nach der Temperatur in verschiedenen Nuancen dunkler. Der auf einem Filter gesammelte und mit kaltem Wasser anhaltend ausgewaschene flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eine lockere Masse von prächtigem Orangeroth, ähnlich dem gefällten Alizarin.

Der Körper schmilzt bei 80° C., bei stärkerem Erhitzen in einer Glasröhre wird er unter Ausgabe von Phenyloxydhydrat zerlegt. Die hierbei auftretenden Dämpfe riechen der schwefligen Säure täuschend ähnlich. Uebrigens ist keine Spur von Schwefel darin enthalten. — Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlässt er eine sehr grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,394 Grm. mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 1,0775 Grm. Kohlensäure und 0,1825 Grm. Wasser.
II. 0,4715 Grm. gaben 1,293 Grm. Kohlensäure und 0,2206 Grm. Wasser.
III. 0,4405 Grm. gaben 1,2105 Grm. Kohlensäure und 0,2065 Grm. Wasser.
IV. 0,376 Grm. gaben 1,032 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung: $C_{10}H_4O_2$.

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	60	75,0	74,7	74,8	74,9	75,0
H_4	4	5,0	5,1	5,2	5,2	5,1
O_2	16	20,0	—	—	—	—
	80	100,0				

Da jener Farbstoff mit den Basen keine beständigen Verbindungen von constanter Zusammensetzung eingeht, so war es unmöglich, sein Atomgewicht zu bestimmen. Wahrscheinlich ist dasselbe noch einmal so gross, als jene Formel ausdrückt. Wäre er nach der Formel $C_{20}H_8O_4$ zusammengesetzt, so würde er zur Zusammensetzung des Alizarins $C_{20}H_6O_6$ in einfache Beziehung zu stellen sein, von diesem nämlich sich bloss durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff und den Mindergehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheiden. Doch haben beide wie es scheint in Wirklichkeit wenig mit einander gemein.

Die wässerige Lösung des Farbstoffs in Kalilauge wird durch Alaun und Zinnchlorür, auch durch Kalk- und Barytsalze nicht gefällt. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit einen schön rothen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. — Durch Vermischen jener alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium wird die rothe Farbe noch viel dunkler und intensiver, so dass es bei verhältnissmässig dünner Flüssigkeitsschicht einer grossen Verdünnung mit Wasser bedarf, um sie durchscheinend zu machen. Salzsäure fällt hieraus einen dunkelbraunen, beim Erhitzen harzartig schmelzenden Körper, dem Ansehen nach verschieden von der anfänglichen Substanz.

Der Farbstoff verliert seine orangerothe Farbe bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure vollständig. Aus der heiss filtrirten farblosen Lösung fällt beim Erkalten eine weisse Substanz in Flocken nieder, welche in Wasser unlöslich ist, in Alkalien sich farblos löst und durch Säuren daraus wieder mit weisser Farbe gefällt wird. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmälig roth. Beim Vermischen mit Ferridcyankalium wird sie sofort intensiv roth.

Die wässerige alkalische Lösung des Farbstoffs wird auch durch Behandeln mit Natriumamalgam entfärbt, gewinnt aber später an der Luft die frühere rothe Farbe wieder.

Sehr bemerkenswerth ist die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers in Verbindung mit Alkali. Die alkalische Lösung lässt sich auch bei überschüssigem Kali nicht nur zur Trockne eindampfen, sondern sogar bis zum Schmelzen des Kalihydrats und darüber hinaus erhitzen, ohne sich erheblich zu verändern.

Die beschriebene Verbindung scheint der Rosolsäure von Runge nahe verwandt zu sein, wenn nicht beide gar identisch sind. Versuche, sie in der Färberei anwendbar zu machen, haben bislang kein erwünschtes Resultat gegeben[1]).

2. Darstellung des Oxaläthers[2]).

Die ergiebigste Darstellungsmethode des Oxaläthers, welche nach unseren Erfahrungen der von Chancel gegebenen Vorschrift weit vorzuziehen sein dürfte, ist nach dem von Dr. Kalle darüber angestellten Versuchen folgende: 180 Grm. entwässerte (bei 100° C. getrocknete) Oxalsäure werden mit 100 Grm. saurem schwefelsaurem Kali innig gemengt und in einer tubulirten Retorte auf 150 bis 180° C. erhitzt. Man lässt alsdann durch den Tubulus eine Mischung von 250 Grm. 95grädigen oder noch besser absoluten Alkohols und 25 Grm. concentrirter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Portionen einfliessen. Die im Kühlapparate condensirte erste Portion des Destillats giesst man zweckmässig zu jener Mischung zurück und führt dann die Destillation in obiger Weise langsam zu Ende, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur nicht unter 150° C. herabsinkt.

Das gesammte Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, der so gereinigte Oxaläther über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Die Ausbeute an reinem Oxaläther beträgt gegen 70 Proc. der

---

[1]) Neuerdings ist es den Herren Guinon-Marnas und Bonnet in Lyon gelungen, obigen Farbstoff technisch zu verwerthen. Dieselben haben den Farbstoff, welchen sie Péonine instable nennen, in einem Papin'schen Topfe bei 150° C. mit Ammoniak behandelt und aus der Lösung durch Zusatz von Säuren einen dunkelrothen Niederschlag erhalten. Bei gleicher Behandlung mit Anilin statt des Ammoniaks entsteht auf Zusatz von Säuren ein tiefblauer Niederschlag. — Beide Niederschläge sind nutzbare Farben. Sie werden von Alkohol gelöst und lassen sich eben so leicht wie die Anilinfarbstoffe auf Seide, Wolle etc. haltbar befestigen. Der rothe Farbstoff kommt unter dem Namen Corallin, der blaue unter dem Namen Azulin in dem Handel vor.

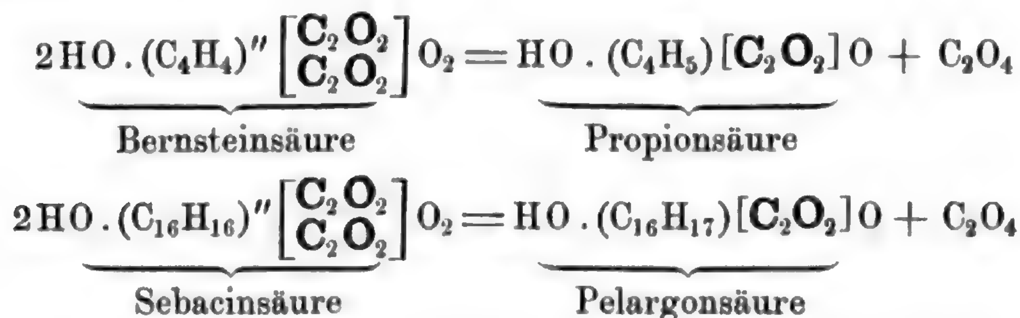
Die Herren Guinon-Marnas und Bonnet haben obiges Verfahren für Frankreich patentirt, aber, obgleich sie zur Darstellung ihres Péonine instable genau unsere Vorschrift befolgen (Répertoire de chimie appliqué, 1862, Bd. IV, S. 450), mit keinem Worte erwähnt, dass nicht sie, sondern Andere die Entdecker desselben sind. *H. K.* (1865)

[2]) Das bei weitem ergiebigste und auch kürzeste Verfahren zur Darstellung des Oxaläthers ist dasjenige, welches später Löwig im Journal für praktische Chemie, Bd. LXXXIII, S. 129 angegeben hat. *H. K.* (1865.)

aus der angewandten Oxalsäure berechneten Menge. Aus den Waschwässern erhält man durch Zusatz von Ammoniak noch ziemlich viel Oxamid.

3. Ueberführung der Dicarbonsäuren in die zugehörenden Monocarbonsäuren.

Gleich wie die meisten der dreibasischen Tricarbonsäuren sich beim Erhitzen in Kohlensäure und die zugehörenden zweibasischen Dicarbonsäuren, z. B. die Citraconsäure in Kohlensäure und Aconitsäure, und die Mekonsäure in Kohlensäure und Komensäure spalten, so lässt sich erwarten, dass auch die Dicarbonsäuren durch weitergehenden Zersetzungsprocess unter zu ermittelnden günstigen Umständen in Kohlensäure und die zugehörigen Monocarbonsäuren zerfallen. So würden, wie ausführlicher in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, S. 386 erörtert ist, die Bernsteinsäure in Propionsäure und die Sebacinsäure in Pelargonsäure sich umwandeln lassen müssen:



$$\underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Bernsteinsäure}}O_2 = \underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2]}_{\text{Propionsäure}}O + C_2O_4$$

$$\underbrace{2HO.(C_{16}H_{16})''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Sebacinsäure}}O_2 = \underbrace{HO.(C_{16}H_{17})[C_2O_2]}_{\text{Pelargonsäure}}O + C_2O_4$$

Herr Koch hat es übernommen, diese Frage experimentell zu behandeln, und es ist ihm nach vielen Versuchen gelungen, aus der Bernsteinsäure durch Erhitzen mit Kalkhydrat wirklich reine Propionsäure darzustellen. Indessen ist die Ausbeute verhältnissmässig gering, weil die Temperatur, wobei die Bernsteinsäure diese Zersetzung erfährt, derjenigen sehr nahe liegt, wobei die Propionsäure selbst weiter zerlegt wird. Bei etwas zu starkem Erhitzen mit Kalkhydrat geht die Propionsäure nämlich leicht in Essigsäure und später in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff über. Wird Bernsteinsäure mit überschüssigem Kalihydrat in einer Silberschale so stark erhitzt, dass kleine Bläschen von einem entzündlichen Gas auftreten, und die Masse dann rasch abgekühlt, so enthält dieselbe eine beträchtliche Menge von essigsaurem Kali.

Aus jenem Grunde hat Koch aus der Sebancinsäure durch Er-

hitzen mit Kalkhydrat bis jetzt auch nicht die Pelargonsäure, sondern die ebenfalls um zwei Atome Kohlenstoff und Wasserstoff ärmere, beständigere Oenanthylsäure erhalten. Vielleicht gelingt es noch durch bessere Regelung der Temperatur auch das primäre Zersetzungsproduct, die Pelargonsäure, zu gewinnen. — Ausführlichere Mittheilungen darüber nebst den analytischen Belegen wird Koch später geben.

Es möge bei dieser Gelegenheit noch eines Versuches Erwähnung geschehen, welchen Koch in der Voraussetzung anstellte, dass die Ricinelaïdinsäure beim Erhitzen mit Natronhydrat andere Producte liefern möchte, als die Ricinusölsäure. Er fand jedoch, dass die Zersetzungsproducte beider Säuren identisch sind, ein Umstand, welcher für die dereinstige Erörterung der Frage nach ihrer chemischen Constitution nicht unwichtig ist.

4. Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens.

Es ist allgemein bekannt, dass die schweflige Säure durch den mittelst Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure entwickelten Wasserstoff im status nascens zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird. Weniger bekannt scheint es zu sein und habe ich nirgends eine Angabe darüber gefunden, dass auch die Schwefelsäure unter Umständen eine gleiche Reduction erfährt.

Schon vor mehreren Jahren machte ich wiederholt die Beobachtung, dass aus Zink und Schwefelsäure dargestellter Wasserstoff ausserordentlich stark nach Schwefelwasserstoff roch und Bleipapier sofort schwärzte. Ich war anfangs der Meinung, diese Schwefelwasserstoffbildung rühre von einem Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure her, aber ich überzeugte mich bald, dass auch chemisch reine Schwefelsäure Schwefelwasserstoff und sogar fast in noch grösserer Menge als die gewöhnliche käufliche Säure erzeugt. Bei allen diesen Versuchen wurde die concentrirte Schwefelsäure durch ein Trichterrohr in die das Zink und Wasser enthaltende Woulf'sche Flasche eingebracht.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass unter diesen Umständen die Schwefelsäure selbst wirklich zu Schwefelwasserstoff reducirt wird. Man erhält dieses Gas, wie ich gefunden habe, in desto grösserer Quantität dem Wasserstoff beigemengt, je heisser die den Wasserstoff entwickelnde Flüssigkeit ist und in je concentrirterem Zustande die Schwefelsäure mit dem Zink in Berührung kommt.

Wenn man die Schwefelsäure vor dem Einbringen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, so ist das entwickelte Wasserstoffgas absolut frei von Schwefelwasserstoff. Lässt man aber hernach concentrirte Säure einfliessen, so hat man augenblicklich wieder den deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch.

Diese Eigenschaft der concentrirten Schwefelsäure verdient Beachtung, wenn es sich um Darstellung von reinem Wasserstoff handelt, ganz besonders auch bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Arsenik. Wollte man im Marsh'schen Apparate den Wasserstoff durch Eingiessen von concentrirter Schwefelsäure entwickeln, oder gar unmittelbar nach dem Einbringen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat nachgiessen, so würde durch den sofort entstehenden Schwefelwasserstoff unfehlbar ein grosser Theil der arsenigen Säure, bei sehr kleinen Quantitäten vielleicht die ganze Menge, in Schwefelarsenik verwandelt werden und sich dadurch der Nachweisung entziehen. Es ist deshalb bei Anstellung der Arsenprobe mit dem Marsh'schen Apparate, wie überhaupt zur Darstellung von reinem resp. schwefelfreiem Wasserstoff nothwendig, mit Wasser verdünnte Schwefelsäure anzuwenden.

5. Bildung von Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff.

Die schon früher wahrgenommene Entstehung von Salpetersäure [1]) beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft im Eudiometer habe ich neuerdings wieder unter etwas veränderten Verhältnissen beobachtet. Lässt man in einem aufrecht stehenden, mit Sauerstoff gefüllten offenen Kolben Wasserstoff verbrennen, so sieht man nach kurzer Zeit, sobald von der eindringenden Luft eine gewisse Menge dem Sauerstoff sich beigemischt hat, den Kolben sich mit röthlichgelbem Gas füllen, welches nach salpetriger Säure riecht, und das im Kolben sich ansammelnde Wasser reagirt stark sauer von aufgelöster Salpetersäure.

Wenn durch Versuche die für diese Bildungsweise der Salpetersäure günstigsten Bedingungen ermittelt und ein Verfahren entdeckt sein wird, den Sauerstoff im Grossen mit geringen Kosten zu bereiten, so lässt sich auf jenes Verhalten vielleicht eine vortheilhafte Methode zur Erzeugung von Salpeter gründen. H. Kolbe.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LIX, S. 208.

XXIV.

Beitrag zur Kenntniss der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure;

von Dr. Rudolf Schmitt.

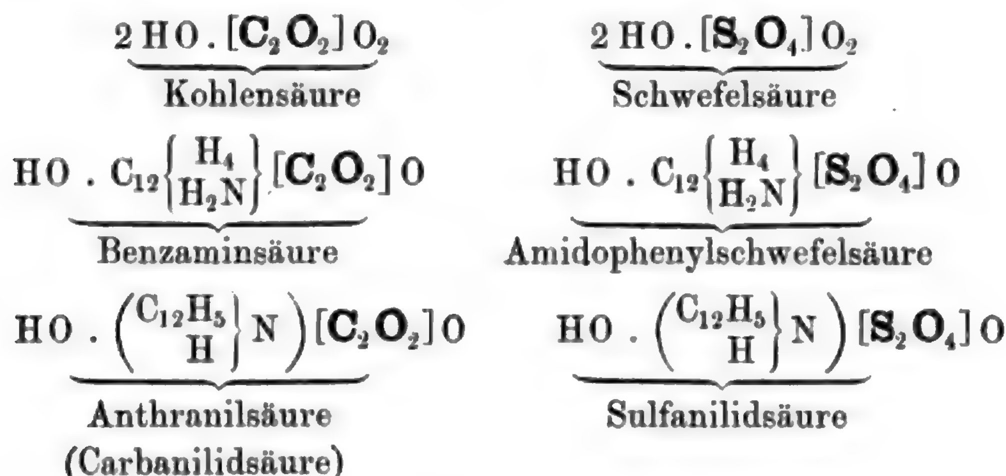
(Annalen der Chemie, Bd. 120, S. 129; 1861.)

Durch die vor sieben Jahren veröffentlichte Arbeit über die Anthranilsäure und Benzaminsäure [1]) hat Gerland die von Kolbe auf theoretische Betrachtungen gestützte Vermuthung, dass die Anthranilsäure von Fritzsche nur isomer mit der Benzaminsäure, aber nicht identisch sei, bestätigt. Nach der Ansicht von Kolbe [2]) über die Constitution dieser Säuren ist die Anthranilsäure die wahre Carbanilidsäure, d. h. sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die Carbaminsäure. Nur enthält sie statt Amid Anilid; während die Benzaminsäure eine wirkliche Benzoësäure ist, in welcher ein Wasserstoffatom im Radical durch Amid vertreten wird. Dieselben theoretischen Betrachtungen und der Parallelismus, der zwischen den organischen Derivaten der Kohlensäure und Schwefelsäure besteht, wie letzterer von Kolbe vor Kurzem in richtiger Weise hervorgehoben ist, veranlassen denselben, auch der Ansicht entgegenzutreten, dass die Gerhardt'sche Sulfanilidsäure identisch sei mit der Säure, welche Laurent durch Behandlung der Nitrophenylschwefelsäure mit Schwefelammonium erhielt [3]). Er hält diese beiden Säuren für eben so verschieden, wie die Benzaminsäure und Anthranilsäure. Nach ihm hat die Benzaminsäure gleiche Constitution mit der von Laurent aus der Nitrophenylschwefelsäure dargestellten Säure, welche von Kolbe Amidophenylschwefelsäure genannt ist. Derselbe hält die erste für ein Derivat der zweibasischen Kohlensäure, während die letztere von der zweibasischen Schwefelsäure derivirt. Beide haben

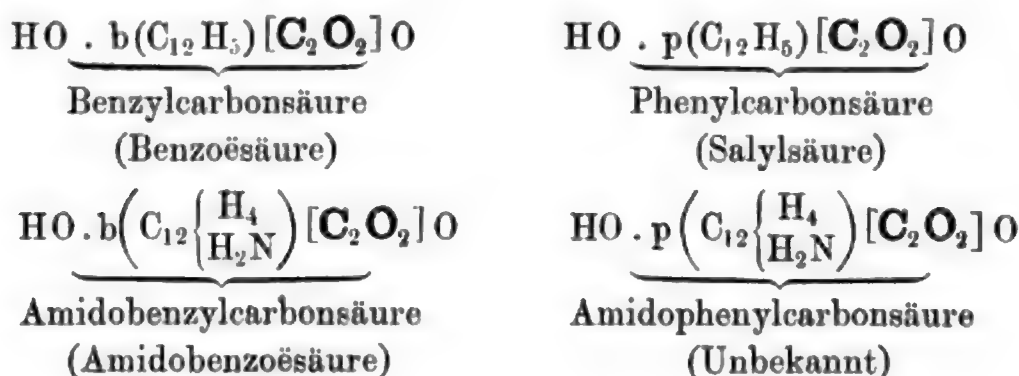
---

1) Annalen der Chemie, Bd. LXXXVI, S. 143. — 2) Daselbst Bd. LXXIV, S. 64 u. 66. — 3) Daselbst Bd. CXIII, S. 318.

aber das Gemeinschaftliche, dass das amidirte Phenylradical ein extraradicales Sauerstoffatom vertritt. Die Anthranilsäure und Sulfanilidsäure dagegen deriviren zwar auch von Kohlensäure resp. Schwefelsäure, enthalten aber das extraradicale Sauerstoffatom durch Anilid (Phenylamid) substituirt, wie dieses durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Den Grund der Verschiedenheit dieser isomeren Säuren hat man auch darin gesucht, dass sie möglicherweise zu einander in derselben Beziehung stehen könnten, wie das Alpha- zu dem Betabenzol; mit anderen Worten, dass in denselben isomere aber verschiedene Radicale enthalten seien [1]). Dass zwei verschiedene Radicale von der Zusammensetzung $C_{12}H_5$ existiren, steht, wie ich glaube, seit der Entdeckung der mit der Benzoësäure isomeren Salylsäure ausser Zweifel. Es werden daher höchst wahrscheinlich ausser der Anthranilsäure und Benzaminsäure noch zwei andere gleich zusammengesetzte Säuren als Derivate der Kohlensäure bestehen, wie folgendes Schema zeigt. In diesem sind die isomeren Radicale nach Kolbe Phenyl und Benzyl genannt und durch die Vorsetzung eines *p* beziehungsweise *b* bezeichnet worden:



[1]) Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl. Bd. I, S. 1100.

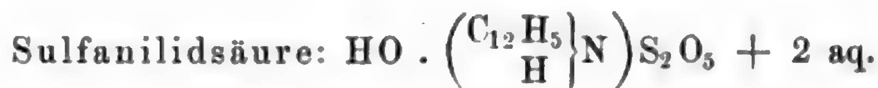

Benzylamidcarbonsäure


Phenylamidcarbonsäure
(Anthranilsäure?)

Im gleichen Sinne würden neben der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure noch zwei andere isomere Verbindungen als Derivate der Schwefelsäure existiren.

Hiernach wäre einerseits bei gleicher Stellung des Amids durch die ungleichen Radicale und andererseits bei gleichen Radicalen durch die ungleiche Stellung des Amids eine Verschiedenheit möglich. Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen geben uns nun bei der Anthranil- und Benzaminsäure noch keinen Aufschluss, ob in beiden das Benzylradical enthalten ist, oder in der Anthranilsäure das Phenyl. Wir dürfen deshalb um so eher von den Radicalen absehen und die Verschiedenheit nach Kolbe in der Stellung des Amids suchen.

Ich habe nun auf den Rath des Herrn Prof. Kolbe es um so lieber unternommen, die Verschiedenheit der Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure durch Versuche festzustellen, als ich auch hoffen konnte, durch Bearbeitung der Zersetzungsproducte dieser Säuren bei den Derivaten der Schwefelsäure einige fühlbare Lücken auszufüllen.


Sulfanilidsäure: $HO \cdot \left(\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \Big) S_2O_5 + 2\,aq.$

Sie entsteht durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure sowohl direct auf Anilin, als auf die Anilide in der Wärme. Gerhardt, dem wir die Kenntniss dieser Säure verdanken [1]), erhielt letztere dadurch, dass er das Gemenge von Oxanilid und Formanilid, welches als Rückstand bleibt, wenn man oxalsaures Anilin so lange erhitzt, als noch Gasentwickelung stattfindet, mit überschüssiger Schwefelsäure zu einem Brei anrührte. Dieser wurde bei gelindem Feuer in einer Retorte so lange erhitzt, als die Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd dauerte. Aus der fast erkalteten, bräunlich gefärbten syrupartigen Flüssigkeit scheidet sich dann auf Zusatz von kaltem Wasser die Säure als weisser Krystallbrei aus. Durch Auswaschen desselben auf einem Filter mit kaltem Wasser entfernt man die überschüssige Schwefelsäure; durch Umkrystallisiren aus

[1]) Journ. pharm. [3.] Bd. X, S. 5.

heissem Wasser erhält man dieselbe dann rein und schön krystallisirt. Auf diese Weise gelangt man sehr rasch zur reinen Säure, jedoch erhält man kaum die Hälfte des Quantums, welches sich aus der angewandten Menge Anilin hätte ergeben müssen. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dass sowohl bei der Ueberführung des oxalsauren Anilins in die Anilide, als auch beim Erhitzen dieser Substanzen mit Schwefelsäure grosse Mengen Anilin sich verflüchtigen. Ich habe deshalb beide Zersetzungen in Retorten mit vorgelegtem Kühlrohr zur Wiedergewinnung des Anilins vorgenommen.

Buckton und Hofmann versuchten die Disulfanilidsäure durch die directe Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anilin darzustellen, erhielten aber nur Sulfanilidsäure[1]). Ich habe mich ausser der eben erwähnten Gerhardt'schen Darstellung hauptsächlich dieser Methode zur Gewinnung der Sulfanilidsäure, und zwar in folgender Weise bedient. In einer Porcellanschale von entsprechender Grösse wurden zu einem Theil Anilin zwei Theile stark rauchender Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt. Unter starker Wärmeentwickelung geht die Bildung des schwefelsauren Anilins vor sich, welches aber bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure wieder gelöst wird. Nach vollkommener Mischung hat man eine braune syrupartige Flüssigkeit, die man in der Schale bis zu dem Punkte über gelindem Feuer erhitzt, wo unter stärkerer Bräunung eine reichliche Entwickelung von schwefliger Säure beginnt. Bei diesem Erhitzen ist grosse Vorsicht nöthig, da zu starkes Feuer eine plötzliche Zersetzung unter rapider Gasentwickelung und Schwärzung der Masse bewirkt. Der fast erkaltete sehr zähflüssige Inhalt wird in kaltes Wasser gegossen, worin sich die Sulfanilidsäure als schwarze verwirrte Krystallmasse ausscheidet. Erst nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser erhält man die Säure frei von brauner Färbung. Ich habe auf diese Weise eine viel bessere Ausbeute erhalten, als nach der Gerhardt'schen Methode, nur ist das zum Reinigen der Säure gebotene öftere Umkrystallisiren unbequem.

Die Reinheit der auf beide Weisen dargestellten Säure wurde durch die Analyse festgestellt[2]).

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. C, S. 163.

[2]) Das zur Darstellung der Sulfanilidsäure verwendete Anilin wurde aus reinem Benzol gewonnen. Da das beste käufliche Benzol und Nitrobenzol kaum den sechsten Theil reines Product lieferte, so sah ich mich genöthigt, um wegen der Reinheit des Materials sicher zu sein, das Benzol durch Destillation von benzoësaurem Natron mit Kalkhydrat selbst darzustellen.

Die Sulfanilidsäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich, unlöslich in kaltem wie in kochendem Alkohol, sowie auch in Aether. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in schönen rhombischen Tafeln, die aus verdünnter Lösung von beträchtlicher Grösse erhalten werden können. Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser habe ich nach der von Kolbe und Lautemann angegebenen Methode [1]) mit allen dort empfohlenen Cautelen bestimmt.

40 Cubikcentimeter der bei 0° C. gesättigten Lösung erfordern zur Neutralisation 1,8 CC. Normalnatronlauge.

80 CC., ebenfalls bei 0° C. gesättigt, wurden durch 3,7 CC. derselben Natronlauge neutralisirt.

Aus beiden Daten berechnet sich, dass ein Theil Sulfanilidsäure 128 Theile eiskalten Wassers zur Lösung bedarf.

Die Sulfanilidsäure krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche sie sehr leicht schon theilweise an der Luft, vollkommen aber bei 110° C. verliert. Diese Verwitterung geht bei Sommertemperatur augenblicklich vor sich; die Krystalle verlieren dadurch ihren Glanz und die Durchsichtigkeit; bei längerem Einwirken der Temperatur zerfallen sie zu einem bräunlichen Pulver.

I. 4,8485 Grm. zwischen Fliesspapier rasch getrocknet verloren bei 110° C. 0,458 Grm. Wasser.

II. 3,0765 Grm. verloren unter denselben Verhältnissen 0,288 Grm.

Diese Zahlen weisen auf 2 Aeq. Wasser hin:

	Versuch	
Theorie	II.	I.
9,42	9,44	9,36

Die Sulfanilidsäure verträgt eine Temperatur von 220° C. ohne zersetzt zu werden. Steigert man die Temperatur, so tritt Zerlegung ein unter Ausgabe von schwefliger Säure, mit Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle, welche die Form der Säure beibehält. Nimmt man die Zersetzung durch Hitze in einer Retorte vor, so liefert sie unter Aushauchung von schwefliger Säure ein öliges Destillationsproduct, welches in der Vorlage zu einer strahligen Masse erstarrt. Es hat ganz die Eigenschaften des schwefligsauren Anilins und zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge geradeauf in Anilin und schwefligsaures Kali.

Mit starker Kali- oder Natronlauge gekocht erleidet die Sulf-

---

Erst gegen Ende meiner Arbeit erhielt ich aus der Knosp'schen Farbenfabrik zu Stuttgart ein rohes Anilin zu billigem Preise, aus welchem ich durch fractionirte Destillation über die Hälfte reines Anilin gewann.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 193.

anilidsäure keine Veränderung, wohl aber beim Erhitzen mit den festen Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden. Hierdurch wird sie nämlich in Anilin und die betreffenden schwefelsauren Salze zerlegt.

Die Sulfanilidsäure ist eine sehr starke Säure, die mit den Alkalien vollkommen neutral reagirende und in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Auch alle übrigen Salze derselben, die sich leicht durch Behandlung der betreffenden kohlensauren Salze darstellen lassen, sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen das Silbersalz, welches schwer löslich ist.

Versuche, Verbindungen der Sulfanilidsäure mit Mineralsäuren darzustellen, wie solche bei der Anthranilsäure existiren, blieben erfolglos. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Sulfanilidsäure zwar leichter in der Wärme als Wasser, jedoch scheidet sich die unveränderte Säure beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus. Merkwürdig ist der Umstand, dass aus der Lösung in Säuren niemals die rhombischen Tafeln erhalten werden. Auch beim Hinüberleiten von gasförmiger Salzsäure über erwärmte Sulfanilidsäure konnte keine Verbindung der beiden erzielt werden. Es scheint demnach, dass Verbindungen, wie wir sie bei dem analogen Kohlensäurederivat kennen, hier nicht existiren. Der Grund dafür liegt vielleicht in der stärker sauren Eigenschaft der Schwefelsäure im Verhältniss zur Kohlensäure, so dass durch jene der basische Charakter des Anilids vollkommen aufgehoben wird.

Chlor und Jod wirken auf eine wässerige Lösung von Sulfanilidsäure nicht ein. Hingegen wirkt Brom selbst auf sehr verdünnte Lösungen derselben. Setzt man Brom zu einer heissen wässerigen Lösung von Sulfanilidsäure, so verschwindet dasselbe und es entsteht ein weisser Niederschlag, der aus verfilzten Nadeln besteht. Derselbe vermehrt sich, bis Brom im Ueberschuss vorhanden ist. Der durch Filtration von der etwas roth gefärbten Flüssigkeit getrennte Körper ist vollkommen unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Derselbe schmilzt bei einer Temperatur, die wenig über 100° C. liegt und sublimirt bei höherer Temperatur in schönen glänzenden Nadeln. Von Kali und Natron wird er nicht zersetzt.

Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten, später vorsichtig geschmolzenen Masse wurde mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt. Sie ergab folgende Resultate:

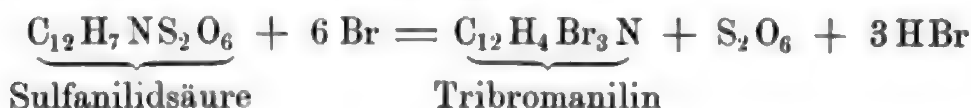
I. 0,707 Grm. lieferten 0,5735 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.
II. 0,783 Grm. gaben 0,6364 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser.

III. 0,812 Grm. lieferten mit Aetzkalk in einer Röhre geglüht 1,3885 Grm. Bromsilber.

Diese Daten der Analyse stimmen auf die Formel des Tribromanilins:

	berechnet		gefunden		
C_{12}	72	21,8	22,1	22,1	—
H_4	4	1,2	1,2	1,4	—
Br_3	240	72,7	—	—	72,7
N	14	4,2			
	330	99,9			

Es tritt demnach das Brom mit der Sulfanilidsäure nach folgender Gleichung in Wechselwirkung:



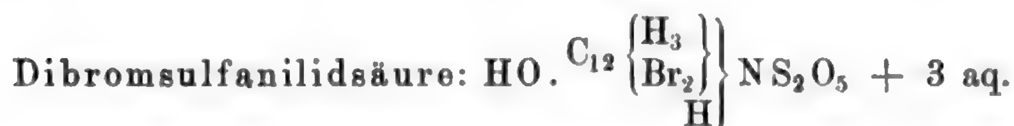
$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 6\,Br = \underbrace{C_{12}H_4Br_3N}_{\text{Tribromanilin}} + S_2O_6 + 3\,HBr$$

Setzt man zu einem Theil wässeriger Sulfanilidsäure nur halb so viel Brom, als zur vollständigen Ueberführung in Tribromanilin nöthig ist, so erhält man zwar auch reichliche Mengen von Tribromanilin, zu gleicher Zeit bildet sich aber zweifach-gebromte Sulfanilidsäure, die in Lösung bleibt und leicht durch Filtration vom Tribromanilin getrennt werden kann.

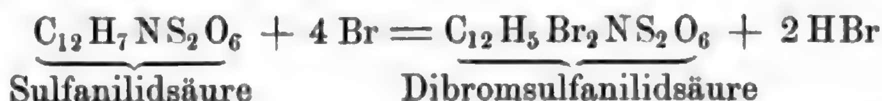
Eine interessante Zersetzung erleidet die Sulfanilidsäure durch salpetrige Säure. Leitet man nämlich in eine heiss gesättigte wässerige Lösung von Sulfanilidsäure einen raschen Strom von salpetriger Säure, so färbt sich gleich im Anfang die farblose Flüssigkeit intensiv braun und sehr bald beginnt eine heftige Gasentwickelung von reinem Stickstoff. Nachdem die Gasentwickelung nachgelassen hat, lässt man erkalten, und weder jetzt noch beim Eindampfen der Flüssigkeit scheidet sich unveränderte Sulfanilidsäure aus. Durch Concentration der braunen Lösung im Wasserbade erhält man einen dickflüssigen, stark sauer reagirenden Rückstand, der mit Wasser verdünnt durch kohlensaure Salze neutralisirt werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Salze sind vollkommen stickstofffrei, und es hat demnach, wie aus späteren analytischen Belegen hervorgehen wird, die salpetrige Säure auf die Sulfanilidsäure unter diesen Umständen in gleicher Weise gewirkt, wie auf die Anthranilsäure. Wir erhalten eine der Salicylsäure analoge Oxyphenylschwefelsäure.

Die merkwürdige Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidosäuren, deren Kenntniss wir Griess verdanken, veranlasste mich auch, in dieser Richtung Versuche anzustellen. Da die Sulfanilidsäure in Alkohol unlöslich ist, so wurde

dieselbe sehr fein gerieben in einem Stöpselcylinder in Alkohol suspendirt und durch die Masse unter öfterem Umschütteln ein rascher Strom von salpetriger Säure geleitet. Nach einiger Zeit nahm die pulverige Masse an Volumen bedeutend zu und bei hinlänglichem Einleiten füllte sich der ganze Cylinder mit einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei an. Durch Abfiltriren und Auswaschen der krystallinischen Masse mit reinem Alkohol erhielt ich die anfangs gelb gefärbten Nadeln vollkommen rein. Dass auf diese Weise ein den Griess'schen Stickstoffverbindungen analoger Körper entstanden sei, ging aus der Explodirbarkeit desselben beim Erhitzen, sowie aus seiner Unbeständigkeit gegen Kali- und Natronlauge hervor. Die nähere Beschreibung dieses Körpers wird weiter unten folgen.


Dibromsulfanilidsäure: $HO . \left. \begin{matrix} C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} \\ H \end{matrix} \right\} NS_2O_5 + 3\ aq.$

Sie bildet sich, wie schon erwähnt, bei Einwirkung von 4 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Sulfanilidsäure, welches in Wasser gelöst ist, neben Tribromanilin, freier Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure. Die Reaction geht, wenn man von der Bildung des Tribromanilins absieht, nach folgender Gleichung vor sich:


$$\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 4\,Br = \underbrace{C_{12}H_5Br_2NS_2O_6}_{\text{Dibromsulfanilidsäure}} + 2\,HBr$$

Aus der vom Tribromanilin abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch Chlorbaryum die Dibromsulfanilidsäure aus. Der Niederschlag, welcher noch etwas schwefelsauren Baryt enthält, ist in kaltem Wasser fast unlöslich; man kann daher die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure und das überschüssige Chlorbaryum durch Auswaschen auf einem Filter leicht entfernen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin das Barytsalz leicht löslich ist, erhält man dasselbe beim Erkalten vollkommen frei von schwefelsaurem Baryt in prachtvollen langen weissen Nadeln. Durch Zerlegung des reinen Barytsalzes in wässeriger Lösung mit der genau bestimmten Menge Schwefelsäure erhält man nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts eine Lösung von reiner Dibromsulfanilidsäure, welche man durch Eindampfen im Wasserbade leicht zur Krystallisation bringen kann. Alle Versuche, die Bildung von Tribromanilin bei diesem Process vollkommen zu hindern, waren vergeblich. Am wenigsten erhält man von diesem lästigen Nebenproduct, wenn man sulfanilidsauren Baryt in kalter wässeriger Lösung mit der entsprechenden Menge Brom

in einem Kolben unter öfterem Umschütteln behandelt. Entweder lässt man hierbei das Brom tropfenweise in die Lösung fallen, oder leitet es dampfförmig ein. Das so direct gebildete Barytsalz der gebromten Säure scheidet sich sofort aus und wird durch Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren, wie oben erwähnt, gereinigt.

Die Dibromsulfanilidsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in grossen farblosen säulenförmigen Krystallen, die bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit besonders schön erhalten werden. Dieselben enthalten 3 Aeq. Krystallwasser, welches sie schon an freier Luft nach und nach verlieren, rasch aber entweicht es bei einer Temperatur von 110° C. Durch den Verlust des Krystallwassers werden die durchsichtigen und glänzenden Krystalle matt und undurchsichtig.

1,7805 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknete Säure verlor bei 110° C. 0,134 Grm. Wasser. Diese Zahl entspricht 3 Aeq. Wasser.

Theorie	Versuch
7,53	7,52

Die Dibromsulfanilidsäure ist sehr leicht löslich in kaltem wie in heissem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, leichter in warmem. Die concentrirte wässerige Lösung, welche nicht krystallisirt, erstarrt sofort zu einem Haufwerk von Nadeln bei einem Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure. Diese Krystalle sind die reine Säure und nicht etwa eine Verbindung derselben mit Schwefelsäure; die Krystallisation wird durch die Wasserentziehung der Schwefelsäure bewirkt. Die wässerige Säure hat einen stark sauren kühlenden Geschmack, sie wird durch Chlorbaryum, essigsaures Blei und salpetersaures Silber gefällt. Die Niederschläge bestehen aus kleinen farblosen Nadeln und sind die entsprechenden Salze der Dibromsulfanilidsäure. In der Wärme zerlegt eine concentrirte Lösung der Säure das Wasser bei Gegenwart von Zink, indem sich das gebildete Zinksalz unter Wasserstoffentwickelung ausscheidet.

Die Dibromsulfanilidsäure ist in hoher Temperatur sehr beständig, sie verträgt eine Hitze von 180° C. Wenige Grade über 180° fängt sie an sich zu zerlegen, unter Bildung von Tribromanilin, welches sublimirt; zu gleicher Zeit wird schweflige Säure frei und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück.

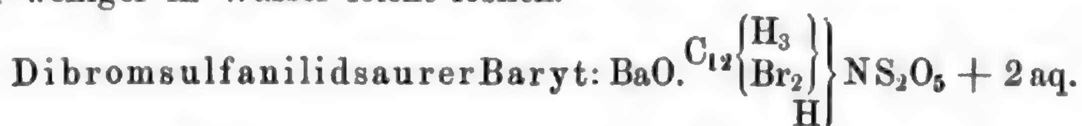
Beim Erhitzen mit Kali oder Kalkhydrat giebt die feste Säure ebenfalls Tribromanilin, und nicht etwa, wie man erwarten sollte, Dibromanilin. Chlorgas wirkt auf die wässerige Säure in der Art, dass die farblose Flüssigkeit sich braunroth färbt und beim nachherigen Erhitzen einen ölartigen Körper von penetrantem Geruche ausscheidet,

dessen Natur ich nicht weiter untersucht habe. Die salpetrige Säure wirkt auf die wässerige, stark kochende Lösung der Dibromsulfanilidsäure in gleicher Weise, wie auf die Sulfanilidsäure. Die Flüssigkeit entwickelt gleich nach dem Einleiten unter starker Bräunung Stickstoff. Nach einiger Zeit enthält die stark sauer reagirende Flüssigkeit keine Spur der ursprünglichen Säure. Lässt man hingegen die salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung der zweifach-gebromten Sulfanilidsäure wirken, so färbt sich nach den ersten Blasen die Flüssigkeit etwas dunkler und nach einiger Zeit gesteht die ganze Lösung bei etwas starker Concentration zu einem aus gelben Schuppen bestehenden Krystallbrei. Auch diese Substanz besitzt alle die Eigenschaften, welche diese Art Körper charakterisiren.

0,601 Grm. bei 100° C. getrocknete Dibromsulfanilidsäure wurden mit chromsaurem Bleioxyd[1]) und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt; sie lieferten 0,484 Grm. Kohlensäure und 0,0905 Grm. Wasser, entsprechend 21,9 Proc. Kohlenstoff und 1,66 Proc. Wasserstoff.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	21,8	21,96
H_5	5	1,5	1,66
Br_2	160	48,3	—
N	14	4,2	—
S_2	32	9,6	—
O_6	48	14,5	—

Salze der Dibromsulfanilidsäure. — Die Darstellung derselben unterliegt keiner Schwierigkeit, da die Dibromsulfanilidsäure die kohlensauren Salze zerlegt. Alle von mir dargestellten Salze krystallisiren in schönen nadelförmigen Krystallen und sind mehr oder weniger in Wasser leicht löslich.



Dibromsulfanilidsaurer Baryt: $BaO.\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}NS_2O_5 + 2aq.$

— Dieses Salz bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung der freien Säure und somit auch der übrigen Salze. Seine Darstellung wurde schon oben ausführlich besprochen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser, und krystallisirt aus verdünnter heisser Lösung beim Erkalten in prachtvollen,

[1]) Die Beobachtung von Carius, dass nicht bis zum Schmelzen erhitztes chromsaures Bleioxyd beim Verbrennen von schwefelhaltigen Substanzen das Auftreten von schwefliger Säure in dem Chlorcalciumrohr verhindere, habe ich auch beim Verbrennen mit Kupferoxyd in der Art benutzt, dass ich eine ungefähr zolllange Schicht chromsaures Bleioxyd im Verbrennungsrohr vorlegte. Ich habe bei richtiger Leitung der Analyse in der ersten Kugel des Chlorcalciumrohres das Wasser immer ohne saure Reaction gefunden.

oft zolllangen Nadeln. Dieselben enthalten zwei Aequivalent Krystalwasser, welches sie bei 110° C. vollkommen verlieren, ohne ihr Ansehen und ihre Beschaffenheit zu ändern. Sie ertragen eine sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung; der trocknen Destillation unterworfen liefern sie Tribromanilin als Zersetzungsproduct.

1,7265 Grm. verloren bei 110° C. getrocknet 0,0867 Grm. Wasser.

Theorie	Versuch
4,7	5,0

I. 0,573 Grm. bei 110° C. getrocknet wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer verbrannt und lieferten 0,3755 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser, entsprechend 18,0 Proc. C. und 1,3 Proc. H.

II. 0,7125 Grm. in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt lieferten 0,2035 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,8 Proc. Ba.

III. 0,5395 Grm. mit reinem Aetzkalk in einer Röhre erhitzt und durch Salpetersäure zerlegt lieferten 0,5077 Grm. Bromsilber = 40,0 Proc. Br.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72,0	18,0	18,0	—	—
H_4	4,0	1,0	1,3	—	—
N	14,0	3,5	—	—	—
S_2	32,0	8,0	—	—	—
Br_2	160,0	40,1	—	—	40,0
Ba	68,6	17,2	—	16,8	—
O_6	48,0	12,0	—	—	—
	398,6	99,8			

Dibromsulfanilids. Bleioxyd: $PbO . \left. C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} \atop H \right\} N\,S_2O_5 + 2\,aq.$ — Dieses Salz entsteht durch directe Fällung der reinen wässerigen Säure mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser auf einem Filter vom überschüssigen Fällungsmittel befreit; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Salz beim Erkalten in schönen farblosen Nadeln, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist vollkommen luftbeständig und verliert erst bei 110° C. sein Wasser.

0,876 Grm. verloren bei 110° C. 0,035 Grm. Wasser = 3,9 Proc. Die Theorie verlangt 3,9 Proc.

0,4135 Grm. bei 110° C. getrocknet lieferten mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure 0,14 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 23,1 Proc. Die Formel verlangt 23,9 Proc.

Dibromsulfanilidsaures Silberoxyd: $AgO . \left. C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} \atop H \right\} N\,S_2O_5.$

— Das Silbersalz wird wie das Bleisalz leicht durch directe Fällung der wässerigen Dibromsulfanilidsäure mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man es in schönen nadelförmigen Krystallen rein. Diese Krystalle, welche kein Wasser enthalten, sind etwas röthlich gefärbt, da durch Kochen mit Wasser Spuren von Silber reducirt werden.

1,122 Grm. in Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Salpetersäure lieferten mit Chlorwasserstoffsäure gefällt 0,3595 Grm. Chlorsilber = 24,6 Proc. Ag. Die Theorie verlangt 24,6 Proc.

Dibromsulfanilidsaures Kali oder Natron erhält man leicht durch Neutralisiren der reinen wässerigen Säure mit den kohlensauren Salzen derselben. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und scheiden sich aus concentrirter wässeriger Lösung auf Zusatz von starkem Alkohol in schönen nadelförmigen Krystallen aus.

Das Zink- und Kalksalz erhält man in gleicher Art durch Zerlegung der kohlensauren Salze derselben mittelst einer Lösung von Dibromsulfanilidsäure, ersteres auch, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung der wässerigen Säure auf metallisches Zink. Beide sind in Wasser ziemlich leicht löslich und scheiden sich in schönen nadelförmigen Krystallen aus concentrirter Lösung aus.

Die Dibromsulfanilidsäure durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure zu ätherificiren, blieb ohne Erfolg.



Diazophenylschwefelsäure: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right\}S_2O_5$.

Ausser der Seite 285 und 286 erwähnten Darstellung dieses Körpers bildet sich derselbe auch aus wässeriger Lösung, sobald man in dieselbe erst dann einen raschen Strom salpetriger Säure leitet, wenn sie so weit erkaltet ist, dass eine Ausscheidung von Sulfanilidsäure beginnt. Man sieht alsbald die Diazophenylschwefelsäure sich in kleinen Nadeln absetzen, die aber zum grössten Theil in der heissen Lösung unter Stickstoffentwickelung eine Zersetzung erleiden. Auf diese Art wird zwar nur eine geringe Ausbeute erhalten, indessen ist die Bildung aus wässeriger Lösung, wie mir scheint, nicht ohne theoretisches Interesse, weil hierin der Beweis liegt, dass durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine wässerige Lösung der Amidosäuren stickstoffhaltige Körper als primäre Producte entstehen. Durch Zerlegung derselben mit heissem Wasser treten dann erst die stickstofffreien Körper als secundäre Producte auf. — Es sei hier

noch erwähnt, dass auch die Diazoverbindung entsteht, wenn man salpetrige Säure gasförmig auf trockne feingepulverte Sulfanilidsäure wirken lässt, jedoch ist diese Einwirkung nur oberflächlich und nie vollkommen.

Die Diazophenylschwefelsäure ist unlöslich in kaltem Alkohol, von kochendem wird sie unter Stickstoffentwickelung zerlegt. Dieselbe ist auch in kaltem Wasser unlöslich, leicht jedoch in Wasser von 60 bis 70° C. Sie scheidet sich aus dieser Lösung durch rasches Abkühlen, am besten mittelst Eises, in farblosen kleinen Nadeln aus. Da man nie ganz sicher ist, ob bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die in Alkohol suspendirte Sulfanilidsäure eine vollständige Umsetzung der letzteren stattgefunden hat, so kann man durch vorsichtiges Auflösen in Wasser von der angegebenen Temperatur und Abfiltriren, sowie rasches Abkühlen durch Eiswasser, eine Trennung der gebildeten Diazosäure von der Sulfanilidsäure bewirken. Die wässerige Lösung ist höchst unbeständig und fortwährend in Zersetzung begriffen, was aus der steten Stickstoffentwickelung ersichtlich ist, die bei etwas höherer Temperatur der Lösung rasch zunimmt, sowie auch bei starkem Bewegen derselben.

Die lufttrockne Substanz kann in grösserer Menge die Temperatur des Wasserbades nicht ertragen, es erfolgt oft unter heftiger Explosion eine Zerlegung, mit Hinterlassung eines braunen wolligen Körpers. Dieselbe Zersetzung unter Explosion findet beim Reiben der trocknen Substanz in einer harten Schale oder durch einen Hammerschlag statt. Einzelne Krystallnädelchen, in einem Haarröhrchen im Oelbade erhitzt, wurden jedoch erst bei 120° C. zerlegt.

I. 0,4285 Grm. von der aus Wasser umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden mit Kupferoxyd unter Vorlage von chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,6145 Grm. Kohlensäure und 0,091 Grm. Wasser.

II. Die Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ausgeführt gab bei 0,425 Grm. Substanz 52,1 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760mm Barometerstand, entsprechend 0,0653 Grm. Stickstoff. Diese Zahlen stimmen mit der Formel überein:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	39,1	39,1	—
H_4	4	2,2	2,3	—
N_2	28	15,2	—	15,5
S_2	32	17,4	—	—
O_6	48	26,0	—	—
	184	99,9		

Wie kochendes Wasser unter Stickstoffentwickelung die Diazosäure zerlegt, so wirkt eine wässerige Lösung der Alkalien schon in der Kälte. Es tritt hier eine heftige Stickstoffentwickelung unter starker Bräunung der Flüssigkeit ein. Lässt man statt wässerigen Ammoniaks gasförmiges auf die feste Substanz wirken, so erfolgt augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung und heftiger Explosion eine Zerlegung.

Eine gleiche Zersetzung unter Stickstoffentwickelung erleidet der neue Körper durch kochende concentrirte Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Es findet hierbei eine schwache Bräunung der Flüssigkeit statt.

Lässt man auf in Wasser suspendirte Diazophenylschwefelsäure gasförmigen Schwefelwasserstoff wirken, so findet sofortige Zerlegung unter Stickstoffentwickelung statt. Die Krystalle verschwinden und die Flüssigkeit, welche nach beendigter Reaction klar, aber intensiv gelb gefärbt ist, trübt sich nach einiger Zeit, indem sich Schwefel krystallinisch abscheidet. Ein Versuch, ob Aethylsulfid eine ähnliche Zersetzung bewirke, wie Schwefelwasserstoff, blieb selbst in der Wärme ohne Erfolg.

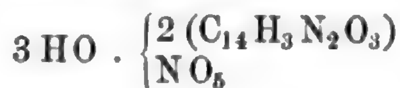
Die oben erwähnte Bildung dieses neuen Körpers geschieht nach folgender Gleichung:



$$C_{12}H_7NS_2O_6 + NO_3 = C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 3\,HO$$

Wir haben also hier eine gleiche Reaction wie diejenige, welche Griess bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidonitrophenylsäure beobachtet hat. Wie dort Diazodinitrophenol entsteht (S. 77.), so bildet sich hier Diazophenylschwefelsäure.

Auffallen muss es, dass wir durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Derivate der Schwefelsäure aus der amidirten Phenylreihe ganz andere Zersetzungsproducte erhalten, als durch die gleiche Reaction auf die entsprechenden Kohlensäurederivate. Griess hat bekanntlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure und Anthranilsäure studirt und im ersteren Fall eine Doppelsäure von der Zusammensetzung $C_{28}H_{11}N_3O_8$, die er Diazoamidobenzoësäure nennt, im anderen Fall aber eine dreibasische Säure gefunden, welche freie Salpetersäure mit 2 Aeq. Diazosäure verbunden enthält. Letztere hat die Zusammensetzung



$$3\,HO\,.\,\begin{cases} 2\,(C_{14}H_3N_2O_3) \\ NO_5 \end{cases}$$

und ist von ihm Diazosalyl-Salpetersäure genannt worden (s. S. 221).

Dass, abgesehen von den analytischen Resultaten, mein neuer Körper weder eine mit Sulfanilidsäure vereinigte Diazoverbindung ist, noch dass er Salpetersäure enthält, geht daraus hervor, dass beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure niemals Chlor frei wird, und dass aus der durch Kochen mit Wasser zerlegten Säure nicht Sulfanilidsäure erhalten werden kann. Griess fand, dass durch Erhitzen der Doppelsäure aus Amidobenzoësäure mit Natronkalk nur ein Theil des Stickstoffs im Will-Varrentrapp'schen Apparate als Ammoniak bestimmt werden konnte. Zerlegt man die Diazophenylschwefelsäure mit Natronkalk, so entweicht der Stickstoff gasförmig und keine Spur von Ammoniak wird gebildet, wie folgender analytischer Beleg zeigt:

0,4175 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und in 20 CC. Normalschwefelsäure geleitet. Diese erforderten nach vollkommener Verbrennung 19,9 CC. Normalkalilauge zur Neutralisation.

Ich erhielt sehr oft beim Einleiten von salpetriger Säure in eine bis zum Auskrystallisiren erkaltete Lösung von Sulfanilidsäure eine braune Flüssigkeit unter Stickstoffentwickelung. Beim Unterbrechen des Gasstromes und durch Abkühlen mittelst Eiswassers schieden sich goldgelbe Krystallblättchen ab, die beim Trocknen einen schönen Seideglanz annahmen und keine Aehnlichkeit mit Sulfanilidsäure hatten. Ich glaubte anfangs, diesen Körper für eine der Griess'schen Doppelsäure analoge Verbindung halten zu dürfen, jedoch stimmten die Reactionen mit der reinen Sulfanilidsäure überein und durch Umkrystallisiren erhielt ich letztere auch in den charakteristischen rhombischen Tafeln. Die Analyse lieferte ferner den Beweis, dass die so entstehende Säure gleiche Zusammensetzung mit der Sulfanilidsäure hat, die hier nur in dieser eigenthümlichen Krystallisation auftritt.

0,5065 Grm. Substanz gaben 0,7735 Grm. Kohlensäure und 0,1985 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 Proc. C und 4,3 Proc. Wasserstoff; die reine Sulfanilidsäure verlangt 41,6 Proc. C und 4,0 Proc. Wasserstoff.

Oxyphenylschwefelsäure.

Die Diazophenylschwefelsäure wird, wie bereits bemerkt, von Wasser über 80° C. unter Stickstoffentwickelung zerlegt. Es geht

bei dieser Reaction aller Stickstoff gasförmig fort und man erhält eine dunkelbraun gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit. Dass hierbei aller Stickstoff ausgetrieben wird, ist quantitativ in folgender Weise festgestellt. In einem langhalsigen Kölbchen wurde eine bestimmte Menge Substanz mit Wasser übergossen und hierauf durch ein Gasleitungsrohr, welches durch Caoutchouc mit einem Kohlensäureapparat verbunden war, mit Kohlensäure gefüllt, während durch ein knieförmiges Rohr die atmosphärische Luft aus dem mit doppelt durchbohrtem Kork geschlossenen Kölbchen entweichen konnte. Sperrt man letzteres Rohr unter Kalilauge durch eine ebenfalls damit gefüllte calibrirte Röhre ab, so kann man mit dem Erhitzen des Kölbchens beginnen. Fängt die Stickstoffentwickelung an, so schliesst man durch einen an der Caoutchoucverbindung angebrachten Quetschhahn den Kohlensäureapparat ab. Die Gasentwickelung geht ruhig vor sich und ist beim Sieden der Flüssigkeit beendet. Leitet man nun durch Oeffnen des Caoutchoucventils wieder Kohlensäure durch den Apparat, so erhält man allen Stickstoff in die vorgelegte Röhre übergeführt. Auf diese Weise lieferten:

1,205 Grm. Substanz bei 0° C. und 760^{mm} Druck 146,2 CC. Stickstoff, welche 0,1834 Grm. entsprechen.

Berechnet	Gefunden
15,2	15,2

Geht die Zerlegung wie im eben beschriebenen Fall bei Abschluss der Luft vor sich und concentrirt man die im Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit durch Eindampfen im Wasserbad, während immerfort Kohlensäure durch dasselbe strömt, so erhält man eine syrupartige, hellbraun gefärbte Flüssigkeit, die weder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, noch unter dem Exsiccator krystallisirt. Die auf diese Art dargestellte Flüssigkeit liefert, mit kohlensauren Salzen neutralisirt, die Salze der betreffenden Basen, welche alle in Wasser sehr leicht löslich sind und erst beim Eindampfen bis zur Trockne im Wasserbad als krystallinische Massen erhalten wurden. Diese Salze sind identisch mit denen, die man durch Neutralisation der braun gefärbten Flüssigkeit gewinnt, welche letztere aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf kochende Lösung von Sulfanilidsäure resultirt.

Da die Säure selbst in einem zur Analyse nicht brauchbaren Zustand erhalten werden konnte, so habe ich ihre Salze analysirt und dadurch festgestellt, dass Oxyphenylschwefelsäure gebildet wird, und zwar nach folgender Gleichung:



$$C_{12}H_4N_2S_2O_6 + 2HO = C_{12}H_6S_2O_8 + 2N$$

Diazophenylschwefelsäure Oxyphenylschwefelsäure

Es hat also hier ein Austausch von zwei Atomen Stickstoff gegen zwei Atome Wasser stattgefunden. Nehmen wir an, dass die Diazophenylschwefelsäure das Phenylradical enthält, in welchem 2 Aeq. Stickstoff 2 Aeq. Wasserstoff substituiren (zu welcher Annahme uns alle Reactionen dieser stickstoffhaltigen Körper berechtigen), so müssen wir schliessen, dass die Elemente von zwei Atomen Wasser in das Phenylradical aufgenommen werden. Die Hauptstütze für diesen Schluss bildet der Umstand, dass die zwei Atome Sauerstoff keinen Einfluss auf die Basicität der Säure haben. Denken wir uns nach Kolbe die Gruppirung der Atome dieses sauersoffhaltigen Radicals wie in der analogen Salicylsäure, so erhalten wir dieselbe durch folgende Formel ausgedrückt:



$$HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} S_2O_5$$

Ich habe keine besondere Reaction für die Oxyphenylschwefelsäure finden können; sie wird nicht wie die analoge Salicylsäure durch Eisenchlorid gefärbt.

Oxyphenylschwefelsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\} S_2O_5 + x aq.$ — Das Barytsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit reinem kohlensaurem Baryt und Eindampfen im Wasserbad als ein braun gefärbter krystallinischer Rückstand erhalten. Derselbe zeigte sich unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehend. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle und Auspressen zwischen Fliesspapier wurde die gelbe Färbung so viel wie möglich entfernt, immer jedoch behielt die Salzmasse einen gelblichen Schein, der mir von dem Eindampfen der concentrirten Lösung an der Luft und der dabei stattfindenden Zersetzung herzukommen scheint. Das Salz ist ausserordentlich löslich in kaltem wie in heissem Wasser, es verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden; für sich mit etwas festem Kali erhitzt liefert es unter Hinterlassung von schwefelsaurem Kali Phenyloxydhydrat als Destillationsproduct.

I. 0,737 Grm. bei 110° C. getrocknet lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,816 Grm. Kohlensäure und 0,1565 Grm. Wasser.

II. 0,6855 Grm. Substanz lieferten 0,746 Grm. Kohlensäure und 0,1405 Grm. Wasser.

III. 1,0625 Grm. lieferten mit Schwefelsäure aus wässeriger Lösung, welcher

etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, 0,502 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Daten entsprechen der oben angeführten Formel, wie folgt:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72,0	29,8	30,3	29,6	—
H_5	5,0	2,1	2,3	2,2	—
S_2	32,0	13,2	—	—	—
Ba	68,5	28,3	—	—	27,7
O_8	64,0	26,5	—	—	—
	241,5	99,9			

Dioxyphenylschwefels. Silberoxyd: $AgO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}S_2O_5$. — Neutralisirt man die freie Säure in kalter Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so erhält man das Silbersalz in wässeriger Lösung. Durch Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure bleibt es etwas braun gefärbt krystallinisch zurück. Es erträgt im trocknen Zustande eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

I. 0,727 Grm. wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd und später im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,672 Grm. Kohlensäure und 0,118 Grm. Wasser.

II. 1,225 Grm. wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und lieferten 0,62 Grm. Chlorsilber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	25,6	25,3	—
H_5	5	1,7	1,7	—
S_2	32	11,3	—	—
Ag	108	38,4	—	38,0
O_8	64	22,8	—	—
	281	99,8		

Von den übrigen Salzen der Oxysäure habe ich noch das Kali-, Ammoniak- und Bleisalz dargestellt, ohne weitere Analysen mit ihnen vorzunehmen. Sie sind alle drei in Wasser sehr leicht löslich und können nur durch Eindampfen als krystallinische Rückstände erhalten werden.

Das Kali-, Ammoniak- und Barytsalz bilden sich auch direct bei Behandlung der Diazosäure mit einer wässerigen Lösung der betreffenden Metalloxydhydrate. Die Zerlegung geht unter Stickstoffentwickelung schon in der Kälte vor sich und bei Anwendung von concentrirter Lösung findet die Zersetzung unter sehr rapider, beinahe explosionsartiger Stickstoffentwickelung statt. Doch liefert diese Dar-

stellung keine reine Substanz, da es schwierig ist, theils die sehr braun gefärbte Masse zu entfärben, theils auch die freien Alkalien von dem Salze zu trennen.

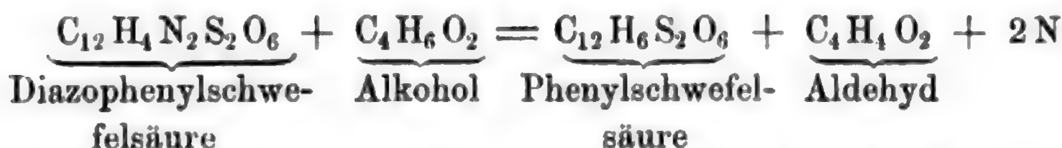
Phenylschwefelsäure.

Mit absolutem Alkohol gekocht erleidet die Diazophenylschwefelsäure keine Zersetzung, kocht man sie aber mit 90procentigem Alkohol, so geht, wie früher bemerkt worden ist, eine Zersetzung unter Stickstoffentwickelung vor sich, zu gleicher Zeit werden grosse Mengen von Aldehyd gebildet. Die im Wasserbad eingedampfte Flüssigkeit ist von tiefbrauner Farbe, syrupartiger Consistenz und sehr stark saurer Reaction. Das durch Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd hervorgebrachte Bleisalz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren so viel wie möglich farblos erhalten, jedoch lieferte die Analyse desselben den Beweis, dass ich es nicht mit einer reinen Substanz zu thun hatte. Das Salz war vollkommen stickstofffrei und die analytischen Resultate deuteten auf ein Gemenge von phenylschwefelsaurem und oxyphenylschwefelsaurem Blei hin. Diese Verunreinigung durch Oxyphenylschwefelsäure schien mir durch den Wassergehalt des Alkohols herbeigeführt zu sein. Da der höhere Siedepunkt des wasserhaltigen Alkohols der Grund zu sein schien, weshalb durch ihn eine Zerlegung der Diazosäure und nicht durch absoluten Alkohol herbeigeführt wird, so versuchte ich, absoluten Alkohol, welcher unter einem höheren Druck zum Sieden gebracht wurde, auf die Diazosäure und zwar in folgender Art einwirken zu lassen.

Ein Kölbchen wurde mittelst eines gut schliessenden durchbohrten Korkes mit einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre, deren einer nicht mit dem Kölbchen in Verbindung stehender Schenkel die Länge von ungefähr 380^{mm} hatte, versehen. In demselben wurden ungefähr 3 Grm. der reinen Diazoverbindung mit ganz absolutem Alkohol übergossen und hierauf die Röhre aufgesetzt. Nachdem der eine lange Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder ganz eingetaucht war, wurde das durch eine Klemmschraube festgehaltene Kölbchen erwärmt. Sehr bald, bevor noch die Flüssigkeit siedet, fängt dann die Stickstoffentwickelung langsam an, und nach einiger Zeit ist die Säure völlig gelöst resp. zerlegt. Die etwas braun gefärbte Flüssigkeit wird in einer Schale im Wasserbad eingedampft.

Es treten solche Mengen von Aldehyd auf, dass sie im geschlossenen Raum leicht lästig werden. Die syrupartige braun gefärbte Flüssigkeit konnte unter keinen Umständen zum Krystallisiren

gebracht werden. Sie zerlegt sich unter Schwärzung bei ungefähr 150° C. Da sie selbst nicht in einer zum Analysiren brauchbaren Form erhalten werden konnte, so habe ich mich auf die Analyse der folgenden Salze beschränkt, deren Zusammensetzung schliessen lässt, dass die Diazophenylschwefelsäure durch absoluten Alkohol, welcher unter stärkerem Drucke siedet, in Phenylschwefelsäure umgesetzt wird. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



$$\underbrace{C_{12}H_4N_2S_2O_6}_{\text{Diazophenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{12}H_6S_2O_6}_{\text{Phenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2N$$

Phenylschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.(C_{12}H_5)S_2O_5 + x$ aq. — Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren der wässerigen reinen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd in Lösung; durch Eindampfen derselben im Wasserbad bekommt man es als krystallinische stark braun gefärbte Masse. Um die färbende Substanz zu entfernen, habe ich das Bleisalz mehrmals durch Schwefelwasserstoff aus kochender Lösung zerlegt. Auf diese Art und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt erhält man es beim Eindampfen als einen farblosen krystallinischen Rückstand. Es ist so leicht löslich in Wasser, dass es selbst aus sehr concentrirten Lösungen nicht in guten Krystallen erhalten wird. In Alkohol ist es schwer löslich.

I. 0,367 Grm. bei 110° C. getrocknet und mit Kupferoxyd bei vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd verbrannt lieferten 0,3685 Grm. Kohlensäure und 0,071 Grm. Wasser.

II. 0,801 Grm. lieferten mit concentrirter reiner Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zersetzt 0,464 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	27,6	27,3	—
H_5	5	1,9	2,1	—
S_2	32	12,3	—	—
Pb	103,7	39,7	—	39,6
O_6	48	18,4	—	—
	260,7	99,9		

Phenylschwefelsaurer Baryt: $BaO.(C_{12}H_5)S_2O_5 + x$ aq. — Durch Behandlung der möglichst farblosen wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen im Wasserbad erhält man das Barytsalz als krystallinischen Rückstand. Dasselbe ist wie das Bleisalz leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; es enthält Krystallwasser, welches vollständig bei 110° C. entweicht. Erst in sehr hoher Temperatur tritt Zerlegung ein.

I. 0,5405 Grm. gaben bei 110° C. getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,636 Grm. Kohlensäure und 0,1235 Grm. Wasser.

II. 0,8956 Grm. in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurden kochend mit Schwefelsäure gefällt. Sie gaben 0,4465 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die Formel verlangt:

31,9 Proc. C, 2,2 Proc. H und 30,3 Proc. Ba.

Gefunden:

32 Proc. C, 2,5 Proc. H und 29,3 Proc. Ba.

Die auf diese Weise erhaltene Phenylschwefelsäure ist gleich zusammengesetzt mit der von Mitscherlich durch Behandlung des Benzols mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Säure, welche er Sulfobenzidinsäure genannt hat. Aber wie ich aus den von mir angestellten Vergleichen schliesse, ist diese mit jener nicht identisch. Die aus Benzol dargestellte Säure erhält man beim Eindampfen im Wasserbad als eine krystallisirte, an der Luft leicht zerfliessliche Masse, die unter dem Mikroskop aus feinen Schüppchen bestehend erscheint. Niemals habe ich die aus der Diazophenylschwefelsäure dargestellte Säure zur Krystallisation bringen können. Das aus der Mitscherlich'schen Säure dargestellte Baryt- und Bleisalz ist zwar ebenfalls in Wasser leicht löslich, aber dabei krystallisirbar und schiesst bei einer gewissen Concentration sogar in wohl ausgebildeten grossen Nadeln an. Nehmen wir noch hinzu, dass die direct aus Benzol gewonnene Säure eine viel höhere Temperatur verträgt, so glaube ich mich zu der Vermuthung berechtigt, dass wir es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun haben, die vielleicht in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die Benzoësäure zur Salylsäure. Sollte sich diese Vermuthung durch weitere Thatsachen bestätigen, so würden wir die Mitscherlich'sche Säure als die Benzylschwefelsäure, welche dann der Benzoësäure analog wäre, anzusprechen haben, während die von mir dargestellte die wirkliche Phenylschwefelsäure zu nennen wäre und ihr gleiche Constitution mit der Salylsäure zuzuschreiben sein würde.



Diazodibromphenylschwefelsäure: $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ Br_2 \\ N_2 \end{matrix}\right\} S_2 O_5$.

Die Darstellung dieser stickstoffhaltigen Substanz, welche zu der Dibromsulfanilidsäure in der nämlichen Beziehung steht, wie die Diazophenylschwefelsäure zur Sulfanilidsäure, erhält man viel

leichter als jene, weil man die salpetrige Säure hier auf eine alkoholische Lösung der Dibromsulfanilidsäure wirken lassen kann. Sie scheidet sich, wie schon Seite 288 erwähnt, sehr bald nach dem Einleiten in schönen gelben Schüppchen reichlich aus. Die ganze Reaction verläuft so rasch, dass sie nach wenigen Minuten beendet ist. Die so dargestellte Diazodibromphenylschwefelsäure wird durch Filtration von dem Salpeteräther haltenden Alkohol getrennt und durch Auswaschen mit reinem kaltem Alkohol gereinigt. Die lufttrockne Substanz besteht aus gelblich-weissen Schüppchen, die einen etwas bitteren Geschmack besitzen und sich zwischen den Fingern fettig anfühlen. Diese Verbindung ist viel beständiger als die Diazophenylschwefelsäure; sie verträgt die Hitze des Wasserbades ohne Zerlegung und erst in höherer Temperatur tritt die Zersetzung unter Verpuffung ein. Auch wird sie nicht durch noch so starkes Reiben in einem Achatmörser zerlegt. In Alkohol ist sie nicht ohne Zerlegung löslich, in kaltem Wasser löst sie sich kaum, leicht dagegen in heissem; jedoch darf die Temperatur nicht bis zur Kochhitze gesteigert werden, weil sonst unter Stickstoffentwickelung und Braunwerden der Flüssigkeit Zerlegung erfolgt. Die Reactionen des Chlor-, Brom- und Schwefelwasserstoffs sind bei ihr dieselben, wie bei der nicht gebromten Diazoverbindung. Ebenso wirken die Lösungen von Alkalien und alkalischen Erden in der dort erwähnten Weise zersetzend.

Versuche, Salze der Diazodibromphenylschwefelsäure darzustellen, scheiterten ebenso wie bei der Diazophenylschwefelsäure. Leitet man in eine alkoholische Lösung des dibromsulfanilidsauren Baryts salpetrige Säure, so scheidet sich sofort ein Niederschlag aus, der möglicherweise diazodibromphenylschwefelsauren Baryt enthält; da sich aber zu gleicher Zeit freie zweifach-gebromte Diazosäure neben salpetersaurem Baryt bildet und eine Trennung dieser Gemenge nicht bewerkstelligt werden konnte, so stand ich von Versuchen in dieser Richtung ab.

Von der unter dem Exsiccator und später im Luftbad getrockneten Substanz wurden:

I. 0,5015 Grm. mit Kupferoxyd unter Vorlage von chromsaurem Blei und metallischem Kupfer und später im Sauerstoffstrom verbrannt und lieferten 0,397 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

II. 0,685 Grm. gaben unter denselben Umständen verbrannt 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,0445 Grm. Wasser.

III. 0,645 Grm. wurden zur Schwefelbestimmung nach Carius in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit bis zum Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Natron versetzt und die bis zur Trockne eingedampfte

Flüssigkeit so lange über einer Berzelius'schen Lampe im Schmelzen erhalten, als sie noch Schwärzung zeigte. Aus der wässerigen Auflösung der weissen Salzmasse fällte man durch Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure aus. Man erhielt so 0,4525 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher mit allen von Carius angegebenen Cautelen vom salpetersauren Baryt befreit war.

IV. 0,4824 Grm. lieferten nach Dumas' Methode behandelt 34,7 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand. Diese entsprechen 0,0435 Grm. Stickstoff.

V. 0,524 Grm. lieferten mit reinem Kalk erhitzt 0,5695 Grm. Bromsilber.

Diese Zahlen entsprechen der oben angeführten Formel:

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	72	21,0	21,5	21,6	—	—	—
H_2	2	0,6	1,0	0,7	—	—	—
Br_2	160	46,8	—	—	—	—	46,2
N_2	28	8,2	—	—	—	9,0	—
S_2	32	9,4	—	—	9,6	—	—
O_6	48	14,0	—	—	—	—	—
	342	100,0					

Demnach verläuft hier die Reaction gerade so wie bei der Sulfanilidsäure:



$$C_{12}H_5Br_2NS_2O_6 + NO_3 = C_{12}H_2Br_2N_2S_2O_6 + 3HO.$$



$$\text{Dibromphenylschwefelsäure: } HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}S_2O_5 + 2\,aq.$$

Eben so wie bei der Diazophenylschwefelsäure bewirkt auch bei der zweifach-gebromten Säure unter höherem Druck kochender absoluter Alkohol eine Zerlegung in der Art, dass aller Stickstoff entweicht und Dibromphenylschwefelsäure unter gleichzeitiger Oxydation des Alkohols zu Aldehyd gebildet wird. Die Zerlegung wurde in demselben Apparat vollzogen, welcher bei der Darstellung der Phenylschwefelsäure beschrieben ist, die erhaltene braune Flüssigkeit wurde im Wasserbad eingeengt und erstarrte bei hinreichender Concentration zu einer krystallinischen Masse. Diese löst sich in Wasser sehr leicht mit Hinterlassung von Spuren eines harzartigen Körpers, den man durch Filtration trennt. Die sehr sauer reagirende Lösung hat einen etwas bitteren Geschmack, sie giebt mit essigsaurem Blei sowie mit Chlorbaryum und salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Um die braune Färbung der so erhaltenen Säure so viel wie möglich zu entfernen, stellte ich mir das Bleisalz durch Fällen der wässerigen

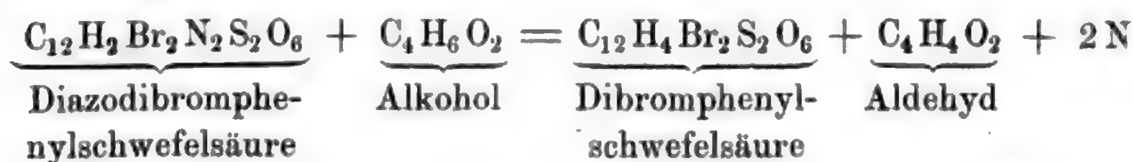
Säure mit neutralem essigsaurem Blei dar. Das durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigte Bleisalz wurde in kochender Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit im Wasserbad erhielt ich die Säure in schönen, noch etwas gelben Nadeln, welche zwischen 84 bis 86° C. mit Beibehaltung von 2 Aeq. Krystallwasser schmolzen. Bei höherer Temperatur tritt Schwärzung ein.

I. 0,577 Grm. unter dem Exsiccator vollständig getrockneter Substanz wurden mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und lieferten 0,4535 Grm. Kohlensäure und 0,125 Grm. Wasser.

II. 0,665 Grm. ebenso behandelt lieferten 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{12}	72	21,5	21,4	21,4
H_6	6	1,8	1,9	1,9
S_2	32	9,6	—	—
Br_2	160	47,9	—	—
O_8	64	19,1	—	—
	334	99,9		

Demnach verläuft die Reaction, abgesehen vom Krystallwasser, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{12}H_2Br_2N_2S_2O_6}_{\text{Diazodibromphenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_{12}H_4Br_2S_2O_6}_{\text{Dibromphenylschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2N$$

Dibromphenylschwefelsaurer Baryt: $BaO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}S_2O_5$ + x aq. — Die Salze der Dibromphenylschwefelsäure entsprechen in Bezug ihrer Löslichkeit ganz denen der dibromsulfanilidsauren Salze. Man erhält das Barytsalz, wie schon angedeutet, durch directe Fällung der wässerigen Säure mit Chlorbaryum als weissen nadelförmig-krystallinischen Niederschlag. Durch Auswaschen desselben mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem bekommt man das Salz in grossen oft zolllangen Nadeln. Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser, eben so in Alkohol. Bei 110° C. verlieren sie ihr Krystallwasser, in höherer Temperatur bis ungefähr 200° C. werden sie nicht verändert. Erhitzt man das Salz in einer Retorte, so erhält man als Destillat, unter Aushauchung von schwefliger Säure, Wasser und einen ölartigen Körper, welcher nach Bromphenyl riecht.

I. Es wurden mit chromsaurem Blei 0,56 Grm., die bei 110° C. getrocknet waren, verbrannt und lieferten 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

II. 0,713 Grm. derselben Substanz wurden mit reinem Aetzkalk erhitzt, in Salpetersäure aufgelöst und lieferten mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,701 Grm. Bromsilber.

III. 0,981 Grm. in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst lieferten 0,297 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	18,7	18,6	—	—
H_3	3	0,7	1,2	—	—
Br_2	160	41,7	—	41,8	—
S_2	32	8,3	—	—	—
Ba	68,5	17,8	—	—	17,6
O_6	48	12,7	—	—	—
	383,5	99,9			

Von den übrigen Salzen der Dibromphenylschwefelsäure habe ich ausser dem Blei- und Silbersalz noch das Kalisalz dargestellt, ohne weitere analytische Bestimmungen mit ihnen vorzunehmen. Das Blei- und das Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich, und entstehen direct durch Fällen der freien Säure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd resp. salpetersaurem Silberoxyd. Man kann beide aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisirt bekommen. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser leicht löslich, es krystallisirt in kleinen Nadeln, wenn man die freie wässerige Säure durch kohlensaures Kali neutralisirt und im Wasserbad eindampft.

Oxydibromphenylschwefelsäure.

Durch kochendes Wasser wird die Diazodibromphenylschwefelsäure unter Ausgabe allen Stickstoffs vollständig zerlegt. Ich habe mich begnügt, aus der so erhaltenen zweifach-gebromten Oxysäure das Barytsalz darzustellen. Neutralisirt man die aus der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser erhaltene saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak und dampft sie im Wasserbad vollkommen zur Trockenheit, so erhält man das Ammoniaksalz als strahlig-gelbgefärbte krystallinische Masse. Die wässerige ziemlich concentrirte Lösung des Salzes wird durch Chlorbaryum gefällt. Das so erhaltene, durch Umkrystallisiren gereinigte Barytsalz stellt einen schönen nadelförmigen Körper dar und gleicht in seinem Aeusseren sehr dem dibromphenylschwefelsauren Baryt.

I. 0,451 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,3065 Grm. Kohlensäure und 0,044 Grm. Wasser.

II. 0,8035 Grm. in Wasser gelöste Substanz lieferten mit Schwefelsäure gefällt 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese analytischen Daten stimmen ziemlich mit der Formel des oxydibromphenylschwefelsauren Baryts überein.

Die Formel verlangt:

18,0 Proc. Kohlenstoff, 0,7 Wasserstoff und 16,2 Ba.

Durch die Analyse wurde gefunden:

18,2 Proc. Kohlenstoff, 1,0 Wasserstoff und 16,2 Ba.

Ausserdem wurde festgestellt, dass das Salz stickstofffrei ist.

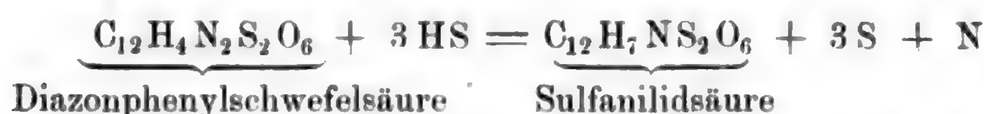
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Diazophenylschwefelsäure.

Leitet man in Wasser, worin Diazophenylschwefelsäure suspendirt ist, Schwefelwasserstoff ein, so beobachtet man schon nach dem Eintreten der ersten Gasblasen eine lebhafte Stickstoffentwickelung. Nach einiger Zeit ist alle feste Säure verschwunden und man hat eine röthlichgelbe trübe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht von reinem Schwefelwasserstoff herrührenden Geruch. Dieselbe trübt sich an der Luft noch mehr und setzt eine nicht unbedeutende Menge Schwefel ab. Die Ausscheidung von Schwefel geht viel rascher von statten, sobald man die Flüssigkeit kocht; der Schwefel setzt sich in diesem Fall krystallinisch ab und die röthliche Lösung ist nach einiger Zeit vollkommen klar. Dampft man dieselbe, nachdem der Schwefel durch Filtration entfernt ist, im Wasserbade ein, so erhält man eine schuppig-krystallinische Masse. Um die färbende Substanz zu entfernen, habe ich dieselbe zwischen Fliesspapier ausgepresst und in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle aufgelöst; aus der farblosen Lösung krystallisirten bei dem Erkalten schöne rhombische Tafeln aus, die in ihrer Krystallform ganz der Sulfanilidsäure gleichen. Das Verhalten der auf diese Weise dargestellten Substanz gegen Brom — ich habe sowohl Tribromanilin, als auch Dibromsulfanilidsäure aus derselben erhalten — sowie ihre Löslichkeit lassen keinen Zweifel, dass diese durch öfteres Umkrystallisiren erhaltene reine Säure Sulfanilidsäure ist.

Die Zahlen, welche ich durch eine Verbrennung mit der reinen Säure für den Kohlenstoff und Wasserstoff bekommen habe, stimmen auch ganz genau mit den für die Sulfanilidsäure berechneten überein.

Bei dieser Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Diazophenylschwefelsäure entwickelt sich also nur 1 Aeq. Stickstoff gasför-

mig — diese Thatsache habe ich auch direct quantitativ festgestellt — während das andere in der Verbindung zurückbleibt, welche noch 3 Aeq. Wasserstoff unter Ausscheidung des betreffenden Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff aufnimmt. Die Zerlegung veranschaulicht folgende Gleichung:



$$\underbrace{C_{12}H_4N_2S_2O_6}_{\text{Diazonphenylschwefelsäure}} + 3\,HS = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilidsäure}} + 3\,S + N$$

Ich theile diese Reaction, bei welcher sich die beiden gleichwerthigen Stickstoffatome in der Diazophenylschwefelsäure so verschieden verhalten, erst als vorläufige Notiz mit, da ich aus der Beobachtung, dass das gleiche Reagens bei der Diazodibromphenylschwefelsäure nicht die Bildung von Dibromsulfanilidsäure, wohl aber einer mit dieser isomeren Säure veranlasst, schliesse, dass die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf diese Diazosäure nicht so einfach ist. Ich hoffe bald Weiteres darüber veröffentlichen zu können.

Amidophenylschwefelsäure.

Laurent stellte diese der Sulfanilidsäure isomere Säure zuerst durch Behandlung des nitrophenylschwefelsauren Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff dar [1]). Die zur Amidirung von mir gebrauchte Nitrophenylschwefelsäure ist durch Behandlung des Nitrobenzols [2]) mit stark rauchender Schwefelsäure in folgender Weise gewonnen. Es wurden in einem enghalsigen Kolben 1 Thl. Nitrobenzol mit 5 bis 6 Thln. Schwefelsäure gemischt, hierbei findet keine bedeutende Temperaturerhöhung statt. Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln an einem mässig warmen Orte des Sandbades mehrere Tage stehen gelassen, bis einige Tropfen des Gemenges, in Wasser gebracht, keine ölige Ausscheidung von Nitrobenzol mehr zeigten. Der grosse Ueberschuss von Schwefelsäure scheint deshalb nöthig zu sein, weil bei der Einwirkung eine gewisse Temperatur nicht überschritten werden darf. Steigert man nämlich dieselbe, so findet unter starker Erhitzung eine so heftige Reaction statt, dass der ganze Inhalt des Kolbens unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Die dickflüssige Masse wird nach und nach unter Verhütung von zu starker Erwärmung mit viel Wasser

---

1) Compt. rend. Bd. XXXI, S. 538 (1850).

2) Dasselbe bereitete ich mir aus reinem, durch Destillation von benzoësaurem Natron mit Kalkhydrat erhaltenen Benzol.

verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Durch Aufkochen des dünnflüssigen Breies in einer Porcellanschale und Abfiltriren erhält man eine klare farblose Lösung des nitrophenylschwefelsauren Bleioxyds. Diese wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte wässerige Säure durch kohlensauren Baryt neutralisirt. Das Barytsalz wird durch Eindampfen der Flüssigkeit in warzenförmigen Krystallen erhalten, von deren Reinheit ich mich durch die Analyse überzeugte. Dieses Salz benutzte ich zur Darstellung der Amidosäure in der Art, dass ich es in viel Wasser löste, einen grossen Ueberschuss von Barythydrat zusetzte, und hierauf so lange Schwefelwasserstoff einleitete, bis der intensiv bittere Geschmack der Nitrosäure nicht mehr bemerkbar war. In der sehr braunrothen Flüssigkeit hatte sich eine grosse Menge Schwefel und unterschwefligsaurer Baryt abgeschieden, welche nach einmaligem Aufkochen der Flüssigkeit abfiltrirt wurden. Um sicher zu sein, dass die Amidirung vollständig vor sich gegangen sei, wurde noch einmal längere Zeit Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet und der beim Aufkochen sich etwa wieder ausscheidende Schwefel durch Filtration getrennt. Durch Fällen des Baryts mit einer gerade hinreichenden Menge von Schwefelsäure bekommt man die freie wässerige Amidophenylschwefelsäure.

Diese wird durch Concentrirung der Flüssigkeit im Wasserbad in schönen, farblosen, langen und spiessigen Krystallen erhalten. Ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so gesteht sie zu einem Krystallbrei aus kleinen Nädelchen, welche kugelförmig gruppirt sind. Ich habe niemals eine Krystallisation in rhombischen Tafeln erhalten, in welchen unter allen Umständen die Sulfanilidsäure aus Wasser krystallisirt. Die Krystalle enthalten auch nicht, wie die der Sulfanilidsäure, 2, sondern 3 Aeq. Krystallwasser, welches sie wie jene bei gewöhnlicher Temperatur theilweise, vollständig aber bei 100° C. verlieren. Bei dieser Verwitterung geht ihr Glanz und ihre Durchsichtigkeit verloren, sie nehmen eine weisse undurchsichtige Farbe an.

Zum Beweis, dass ich es mit reiner Amidophenylschwefelsäure zu thun hatte, dient folgende Analyse:

0,48 Grm. wasserfreie Substanz mit Kupferoxyd unter Vorlegung von chromsaurem Blei und später im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,187 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 Proc. C. und 4,3 Proc. H.

0,3815 Grm. Substanz von derselben Beschaffenheit und ebenso verbrannt lieferten 0,584 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser, entsprechend 41,6 Proc. C und 4,1 H.

Aus der Formel berechnen sich:

41,6 Proc. C und 4,0 H

3,268 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknet verloren 0,426 Grm. Wasser = 13,3 Proc. 3 Aeq. verlangen 13,5 Proc.

Die Amidosäure ist wie die Sulfanilidsäure in Aether und Alkohol fast unlöslich, in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich. Jedoch ist ihre Löslichkeit in kaltem Wasser bedeutender als die der Sulfanilidsäure. Da mir zur Zeit meines Versuches kein Eis zu Gebote stand, so wurde die Löslichkeit in der Art bestimmt, dass eine heiss gesättigte Lösung von Amidosäure in einem Zimmer mit ziemlich gleichmässiger Temperatur von 15° C. erkalten gelassen wurde. Nach längerer Zeit trennte ich durch rasche Filtration die ausgeschiedenen Krystalle von der Flüssigkeit. Zu derselben Zeit und auf dieselbe Weise wurde eine Lösung von Sulfanilidsäure dargestellt.

40 CC. von der Lösung der Amidosäure verlangten 3,4 CC. Natronlauge, während 40 CC. Sulfanilidsäurelösung 2,0 CC. derselben Lauge erforderten. Diese Bestimmungen wurden mehrmals mit verschiedenen Mengen der beiden Flüssigkeiten wiederholt und lieferten jedesmal ziemlich übereinstimmende Resultate.

Demnach bedarf 1 Thl. Sulfanilidsäure 112 Thle. Wasser von 15° C. zur Lösung, während 1 Thl. Amidosäure nur 68 Thle. Wasser von derselben Temperatur erfordert.

Auch gegen Brom verhält sich die Amidophenylschwefelsäure ganz verschieden von der Sulfanilidsäure. Man bekommt zwar in sehr concentrirten Lösungen derselben durch Brom eine Trübung, jedoch niemals in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum eine Fällung.

Diese angeführten Reactionen berechtigen schon vollkommen zu dem Schlusse, dass die theoretische Annahme von Kolbe, die Amidosäure sei eine von der Sulfanilidsäure durchaus verschiedene, ihre Richtigkeit habe. Eine weitere Bestätigung erhielt ich durch Vergleichung der analogen Salze der beiden Säuren, die sich so wesentlich schon in ihrer Krystallform unterscheiden, dass kein Zweifel mehr über die Verschiedenheit der beiden Säuren sein kann.

Da Brom auf alle Verbindungen, in welchen der Typus des Anilids erhalten ist, in der Art zu wirken scheint, dass Tribromanilin gebildet wird, und diese Reaction nicht bei der Amidophenylschwefelsäure, wohl aber bei der Sulfanilidsäure eintrifft, so ist die Verschiedenheit der beiden Säuren, wie das Kolbe vermuthet hat,

jedenfalls in der Natur des Amids zu suchen. Die Frage aber, ob in beiden Säuren gleiche oder verschiedene Radicale enthalten sind, ist durch meine Beobachtungen eben so wenig, wie bei der Amidobenzoësäure und Anthranilsäure, entschieden.

Durch Nitrirung und Amidirung der Phenylschwefelsäure, welche ich von der Sulfanilidsäure abgeleitet habe (s. S. 297) und die gewiss das gleiche Radical wie jene hat, wird voraussichtlich eine Amidosäure entstehen, welche nicht Anilid, sondern Amidophenyl enthält. Haben die Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure gleiche Radicale, so wird diese Säure wirklich die Amidophenylschwefelsäure, im anderen Falle jedoch nur eine damit isomere Säure sein. Auf diese Weise lässt sich vielleicht Aufschluss über jene Frage erhalten.

XXV.

Beitrag zur Kenntniss der Salicylsäuren;

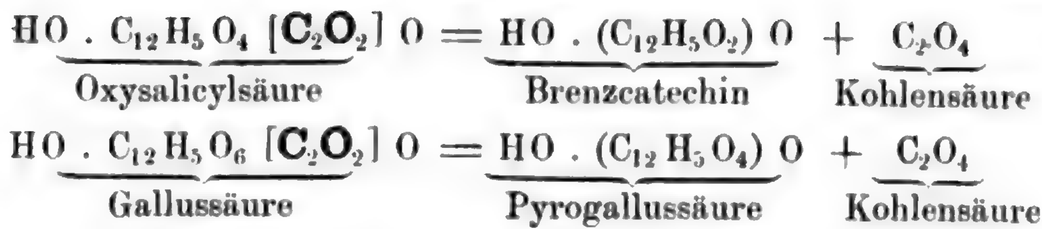
von Dr. Eduard Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 120, S. 299; 1861.)

In einer Arbeit über die Constitution und Basicität der Salicylsäure, welche Professor Kolbe und ich im August vorigen Jahres gemeinschaftlich veröffentlichten (s. S. 149), theilten wir mit, dass es uns gelungen sei, durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure Jodsalicylsäuren zu gewinnen. Ich habe diese Beobachtung neuerdings weiter verfolgt, nicht bloss um diese Säuren kennen zu lernen, sondern besonders in der Absicht, wo möglich mittelst ihrer den von Schmitt (s. S. 148) vermutheten und durch nachstehende Formeln versinnlichten Zusammenhang zwischen Salicylsäure, Gallussäure, Brenzcatechin und Pyrogallussäure experimentell zu bestätigen.



$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O_2\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$



$$\underbrace{HO\ .\ C_{12}H_5O_4\ [C_2O_2]\ O}_{\text{Oxysalicylsäure}} = \underbrace{HO\ .\ (C_{12}H_5O_2)\ O}_{\text{Brenzcatechin}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

$$\underbrace{HO\ .\ C_{12}H_5O_6\ [C_2O_2]\ O}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{HO\ .\ (C_{12}H_5O_4)\ O}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

Ich erwartete besonders von den Jodverbindungen der Salicylsäure ein günstiges Resultat, da dieselben im Allgemeinen den Austausch des Jods gegen andere Elemente oder Atomgruppen leichter gestatten, als die analogen Chlor- und Bromverbindungen.

Die gewonnenen Resultate finden sich nachstehend beschrieben.

Jodsalicylsäuren[1]).

Man erhält die Jodsalicylsäuren neben der Trijodphenylsäure auf folgende Weise: Zwei Aequivalente fein gepulvertes Jod werden mit einem Aequivalent Salicylsäure innig gemischt und in einem Kochglas mit breitem Boden über einer Lampe erhitzt. Sobald die geschmolzene Masse zu sieden beginnt, entfernt man das Glas vom Feuer und lässt erkalten. Die braune krystallinische Masse enthält alsdann ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure, nicht unbedeutende Mengen von Trijodphenylsäure, Jod und unveränderte Salicylsäure. Um diese Körper von einander zu trennen, übergiesst man zunächst den Inhalt des Kolbens mit verdünnter Kalilauge, welche alles, mit Hinterlassung eines rothen Körpers, von dem weiter unten die Rede sein wird, löst. Die alkalische Flüssigkeit filtrirt man, versetzt sie mit Salzsäure und kocht die so ausgeschiedenen Säuren mit wenig Wasser.

Das Wasser nimmt fast alle unveränderte Salicylsäure auf, während die Jodsalicylsäuren und Jodphenylsäuren, deren Gemenge unter heissem Wasser schmilzt, in Gestalt einer später erstarrenden Oelschicht auf dem Boden des Gefässes zurückbleiben. Die wässerige Lösung wird heiss von dem Oel abgegossen, und die beim Erkalten sich daraus abscheidende Salicylsäure, welche etwas Jodsalicylsäure enthält, zu einer erneuten Behandlung mit Jod aufgehoben. Wird der geschmolzene braune Rückstand in überschüssigem kohlensaurem Natron gelöst und die gefärbte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, so scheidet sich die Trijodphenylsäure, welche

---

[1]) Werthvolle weitere Beobachtungen über die Entstehungsweise der Jodsalicylsäuren nach obigem Verfahren hat neuerdings Kekulé in den Annalen der Chemie, Bd. CXXXI, S. 224 ff. mitgetheilt. *H. K.* (1865.)

nur in überschüssigem Alkali löslich ist, aus. Die hiervon abfiltrirte neutrale Flüssigkeit giebt beim Eindampfen zunächst Krystalle von trijodsalicylsaurem Natron, wenn nicht alle Trijodsalicylsäure, wie das in den meisten Fällen geschieht, schon bei dem Schmelzen während der Darstellung in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zerlegt war. Bei stärkerer Concentration scheidet sich dann das dijodsalicylsaure Natron in schönen atlasglänzenden Nadeln aus; zuletzt krystallisirt das Natronsalz der Monojodsalicylsäure in kleinen lanzettförmigen Blättchen. Die auf diese Weise durch Krystallisation erhaltenen Natronsalze der Jodsalicylsäuren sind noch nicht völlig rein; das eine enthält immer geringe Mengen des anderen beigemengt. Um eine vollständige Trennung beider Säuren zu bewirken, scheidet man sie mit Salzsäure aus den Natronsalzen ab und verwandelt sie durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in die Barytsalze, mit denen man leicht die völlige Trennung bewirkt, da der dijodsalicylsaure Baryt ausserordentlich schwerlöslich in Wasser ist, der monojodsalicylsaure Baryt dagegen sich ziemlich leicht löst.

Da die Ausbeute an Jodsalicylsäuren nach dieser Darstellungsmethode nur ausserordentlich gering ist, so habe ich mich vielfach nach einer anderen umgesehen. Versuche, Jod und Salicylsäure in einem verschlossenen Gefäss anhaltend auf 160 bis 170° C. zu erhitzen, hatten keinen günstigeren Erfolg. Die Gefässe zeigten beim Oeffnen keine Spannung, die geschmolzene Masse enthielt neben Jodsalicylsäuren zugleich beträchtliche Mengen unverändertes Jod und Salicylsäure. Sodann habe ich Jod mit Gaultheriaöl umgeschmolzen und im Oelbad erhitzt, in der Hoffnung, dass sich so direct jodsalicylsaures Methyloxyd bilden sollte. Auch dieser Versuch gab nicht das gewünschte Resultat; das Gaultheriaöl wurde völlig verharzt. Es ist mir schliesslich am bequemsten erschienen, Salicylsäure mit dem gleichen Gewichte Jod in Weingeist von 80 Proc. zu lösen, und 2 bis 3 Stunden lang in einem Kolben, welcher mit einem aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, zu kochen. Man erhält keine grössere Ausbeute, wenn man die Menge des Jods vermehrt und 2 Aeq. nimmt, wie es der Theorie nach geschehen müsste, um Alles in Monojodsalicylsäure zu verwandeln. Die braun gefärbte alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und bis zur Verjagung des Weingeistes erhitzt, dann mit kohlensaurem Natron übersättigt, die so erhaltenen Natronsalze gerade wie oben angegeben ist zerlegt, die Säuren an Baryt gebunden und die Barytsalze durch Krystallisation getrennt.

Monojodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_4JO_2)[C_2O_2]O$. — Die aus dem gereinigten Barytsalz abgeschiedene Monojodsalicylsäure bildet eine weisse verfilzte, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Masse. Sie scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung beim raschen Erkalten in Flocken aus, die unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner Nadeln erscheinen. Trägt man Sorge, dass die Flüssigkeit recht langsam erkaltet, so krystallisirt sie in kleinen Nadeln, welche baumförmig gruppirt, theils von der Oberfläche der Lösung in dieselbe herabhängen, theils von dem Boden derselben nach oben streben. Sie scheidet sich sehr schön aus Wasser, welches Schwefelsäure enthält, in langen, seideglänzenden Nadeln ab, ebenso krystallisirt sie gut aus Essigsäure. Weingeist setzt sie beim langsamen Verdunsten in warzig gruppirten harten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt der Monojodsalicylsäure liegt bei 196° C.; erhitzt man sie rasch für sich in einer Reagensröhre, so spaltet sie sich in Jodphenylsäure und Kohlensäure, doch wird zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge Jod frei. Die Jodsalicylsäure färbt in wässeriger und weingeistiger Lösung Eisenchlorid violett, ebenso ihre Salze.

Zur Analyse wurde die aus dem Barytsalz abgeschiedene, mit Wasser sorgfältig ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Säure verwendet. 0,3442 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, über welches gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoff geleitet wurde, 0,401 Grm. Kohlensäure und 0,062 Grm. Wasser.

0,82 Grm. gaben 0,934 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.

Die Formel der Monosalicylsäure verlangt:

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	31,8	31,7	31,3
H_5	5	1,8	2,0	1,8
J	127	48,2	—	—
O_6	48	18,2	—	—
	264	100,0		

Die Jodbestimmung habe ich bei dem Barytsalz ausgeführt, welches zur Reindarstellung der Säure diente und dessen Analyse sich unten mitgetheilt findet, und zwar nach folgendem Verfahren.

Die Substanz wurde mit Aetzkalk in einem Verbrennungsrohr gemengt und geglüht, das heisse Rohr in kaltes destillirtes Wasser gebracht und so zertrümmert, wie es gewöhnlich bei den Chlor- und Brombestimmungen geschieht.

Darauf habe ich vorsichtig so viel von salpetriger Säure freier Salpetersäure, die frisch über Harnstoff rectificirt war, zugesetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirte, dann filtrirt

und das Filtrat sorgfältig ausgewaschen, das alkalische Filtrat mit wenig Salpetersäure angesäuert und augenblicklich mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Lässt man die saure Flüssigkeit auch nur einige Minuten stehen, so färbt sie sich braun von ausgeschiedenem Jod und die mit der Flüssigkeit ausgeführten Bestimmungen werden fehlerhaft.

Monojodsalicylsaurer Baryt, erhalten durch Kochen der Monojodsalicylsäure mit kohlensaurem Baryt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in zarten rosettenförmig gruppirten Blättchen, die nach dem Trocknen seideglänzend sind; erhitzt man sie feucht, so färben sie sich röthlich.

0,6123 Grm. gaben, nach dem oben beschriebenen Verfahren analysirt, 0,437 Grm. Jodsilber.

0,4955 Grm. in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,172 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4302 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, über welches später Sauerstoff geleitet wurde, gaben 0,4 Grm. Kohlensäure und 0,0545 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	25,5	25,3
H_5	5	1,2	1,3
J	127	38,5	38,7
O_5	40	12,0	—
BaO	76,5	23,0	22,8
	331,5	100,0	

Versetzt man die wässerige Lösung des Barytsalzes mit Barytwasser, so entsteht ein weisser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag von baryumjodsalicylsaurem Baryt.

Monojodsalicylsaures Ammoniak. — Löst man Monojodsalicylsäure in concentrirter Ammoniakflüssigkeit auf und kocht zur Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks ein, so scheidet sich beim Erkalten der Lauge das Ammoniaksalz in schwerlöslichen Nadeln ab.

Monojodsalicylsaures Silber. — Versetzt man die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich das Silbersalz als weisse amorphe Masse aus, die beim Kochen mit viel Wasser löslich ist und daraus in harten Körnern krystallisirt.

Dijodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_3J_2O_2)[\mathbf{C_2O_2}]O$. — Die Dijodsalicylsäure bildet, aus dem Barytsalz abgeschieden, wie die Monojodsalicylsäure eine weisse amorphe Masse, welche in Wasser fast unlöslich, in Weingeist und Aether ziemlich leicht löslich ist.

Sie krystallisirt aus Wasser, welches Schwefelsäure enthält, und aus Essigsäure gerade wie die Monojodsalicylsäure. Aus Weingeist scheidet sie sich in nadelförmigen Krystallen ab.

Erhitzt man die Dijodsalicylsäure in einem Haarröhrchen im Oelbad, so ist sie bei 212° C. noch ungeschmolzen, doch bräunt sie sich bei dieser Temperatur durch beginnende Zersetzung.

Beim Erhitzen in einem Reagensrohr über der Lampe wird sie unter Ausscheidung von Jod zerlegt. Kocht man die Dijodsalicylsäure mit Salpetersäure, so wird Jod ausgeschieden und wahrscheinlich die entsprechende Nitroverbindung gebildet. Die Lösung der Dijodsalicylsäure wie die ihrer Salze färben Eisenchlorid violett. Die Salze der Dijodsalicylsäure sind durchschnittlich sehr schwerlöslich; am leichtesten von allen Verbindungen, welche ich darstellte, löste sich das Natronsalz.

Die Dijodsalicylsäure wurde zur Analyse wie die Monojodsalicylsäure mit Salzsäure aus dem Barytsalz abgeschieden, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

0,3491 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,279 Grm. Kohlensäure und 0,0385 Grm. Wasser.

0,486 Grm. gaben 0,378 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	21,5	21,7	21,10
H_4	4	1,0	1.2	1,15
J_2	254	65,2	—	—
O_6	48	12,3	—	—
	390	100,0		

Das Barytsalz der Dijodsalicylsäure wird durch Kochen der Säure mit reinem kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus mässig concentrirter Lösung in langen atlasglänzenden Nadeln. Man erhält es schön krystallisirt, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt. Aus sehr concentrirter kochender Lösung scheidet es sich in unscheinbaren Krystallen ab.

0,6021 Grm. bei 100° getrocknet gaben mit Schwefelsäure gefällt 0,1528 Grm. schwefelsauren Baryt.

0,4612 Grm. gaben 0,3058 Grm. Kohlensäure und 0,041 Grm. Wasser.

0,7214 Grm. gaben bei der wie oben ausgeführten Jodbestimmung 0,742 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	18,5	18,1
H_3	3	0,6	0,9
J_2	254	55,5	55,5
O_5	40	8,7	—
Ba O	76,5	16,7	16,3
	457,5	100,0	

Dijodsalicylsaures Ammoniak, erhalten durch Auflösen der Dijodsalicylsäure in concentrirtem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks, scheidet sich in mikroskopischen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln ab.

Dijodsalicylsaures Silber. — Versetzt man die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das Salz amorph nieder. Der Niederschlag ist in sehr geringer Menge in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln.

Dijodsalicylsaures Kali. — Kocht man die Dijodsalicylsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, so löst sie sich auf; beim Erkalten scheidet sich aus dieser Flüssigkeit das Kalisalz in mikroskopischen Kryställchen ab, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kann das Kalisalz ebenfalls zur Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure benutzt werden, deren Kalisalz in Wasser leicht löslich ist.

Versetzt man die Lösung des Ammoniaksalzes der Dijodsalicylsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so fällt amorphes gelbgrünes dijodsalicylsaures Kupferoxyd nieder.

Trijodsalicylsäure: $HO.(C_{12}H_2J_3O_2)[C_2O_2]O$. — Die Trijodsalicylsäure, von der ich schon oben bemerkte, dass ihr Natronsalz viel schwerer löslich ist, als das der Mono- und Dijodsalicylsäure, habe ich nur in geringer Menge darstellen können. Sie scheint ausserordentlich leicht zersetzbar zu sein, und schon während ihres Entstehens, beim Zusammenschmelzen von Salicylsäure und Jod, in Trijodphenylsäure und Kohlensäure zu zerfallen.

Sie ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich, und krystallisirt aus ersterem in gelblichen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Von Alkalien wird sie zerlegt und unter Ausgabe von Kohlensäure in einen rothen Körper verwandelt, der sich S. 316 ff. beschrieben findet. Sie schmilzt ungefähr bei 157° C., doch erfährt sie schon bei dieser Temperatur eine partielle Zersetzung unter Bräunung und Ausgabe von Kohlensäure.

Zur Analyse wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet. 0,42 Grm. gaben 0,2455 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

0,3761 Grm. lieferten 0,5149 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	16,2	15,9
H_3	3	0,5	0,9
J_3	381	73,8	73,8
O_6	48	9,5	
	516	100,0	

Salze dieser Säure konnte ich wegen der geringen Menge, die mir zu Gebote stand, nicht untersuchen. Das Natronsalz, aus welchem ich die Säure abschied, war eine graugrüne, in Wasser sehr schwerlösliche Masse.

Trijodphenylsäure: $HO . C_{12}(H_2J_3)O$.

Die Trijodphenylsäure, welche schon beim Zusammenschmelzen der Salicylsäure mit Jod entsteht, besonders wenn man mehr als 30 bis 40 Grm. in einem Kölbchen verarbeitet, ist ein Zersetzungsproduct der in höherer Temperatur zerlegt werdenden Trijodsalicylsäure. Sie wird, wie ich schon S. 310 bei der Darstellung der Jodsalicylsäure erwähnt habe, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Neutralisation mit Salzsäure abgeschieden, da sie nur in überschüssigem kohlensaurem Alkali löslich ist. Die so ausgeschiedene Trijodphenylsäure bildet eine graulich-weisse, flockige, schwere, in Wasser unlösliche Masse. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen stumpfen Nadeln; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig.

Die Trijodphenylsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und verbreitet einen unangenehmen, lange anhaftenden, der Trichlorphenylsäure ähnlichen Geruch; sie kann jedoch nicht unzersetzt sublimirt werden.

0,664 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3818 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

0,6054 Grm. lieferten 0,9039 Grm. Jodsilber.

0,6883 Grm. gaben 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,046 Grm. Wasser.

0,6572 Grm. lieferten 0,978 Grm. Jodsilber.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	72	15,27	15,6	15,10
H_3	3	0,63	0,75	0,75
J_3	381	80,7	80,7	80,30
O_2	16	3,4	—	—
	472	100,00		

Setzt man die Lösung der Trijodphenylsäure in überschüssigem kohlensaurem Alkali dem Zutritt der Luft aus, so färbt sie sich unter partieller Zersetzung grün. Trägt man sie in überschüssige heisse concentrirte Kalilauge, so trübt sich diese und wird milchig durch Ausscheidung eines ölartigen Körpers. Nach dem Erkalten haben sich in der alkalischen Flüssigkeit zarte Krystallblättchen abgesetzt und der ölartige Körper ist krystallinisch erstarrt. Beide scheinen Verbindungen der Trijodphenylsäure mit Kali zu sein. Doch sind sie sehr unbeständig und werden schon beim Kochen der Flüssigkeit zerlegt, indem sich letztere vom Rande aus roth färbt.

Kocht man die Lösung der Trijodphenylsäure anhaltend mit Ammoniak, so löst sie sich auf und verbindet sich mit demselben zu einem gut krystallisirenden, in Wasser wenig löslichen Körper. Versetzt man die Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt das Silbersalz als gelatinöse, gegen das Licht sehr empfindliche Masse nieder, die sich beim Erhitzen auf 100° C. roth färbt. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird die Trijodphenylsäure unter Ausgabe von Jod in Pikrinsäure verwandelt.

Trägt man eine Mischung von chlorsaurem Kali und Trijodphenylsäure in erwärmte Salzsäure, so erfolgt rasch Zersetzung unter Bildung von Chlorjod und Chloranil. Zugleich entsteht eine andere, Jod enthaltende, in zarten weissen Nadeln krystallisirende Substanz in sehr geringer Menge, vielleicht Jodanil oder Chlorjodanil.

0,3982 Grm. des Chloranils gaben bei der Verbrennung 0,4185 Grm. Kohlensäure, also 28,8 Proc. Kohlenstoff; das Chloranil verlangt 29,2 Proc. Kohlenstoff.

Unter dem Einfluss von Alkalien und, wenn auch weniger leicht, der alkalischen Erden, auch des Silberoxyds, erfährt die Trijodphenylsäure eine eigenthümliche Zersetzung. Ein Atom Jod wird aus derselben herausgenommen und an seine Stelle tritt ein Atom Sauerstoff, unter gleichzeitiger Abgabe von einem Atom Wasser.

Folgende Gleichung mag den Process veranschaulichen:



$$HO . C_{12}H_2J_3O + KO = C_{12}H_2J_2O_2 + KJ + HO.$$

Rother Körper: $C_{12}H_2J_2O_2$.

Um diesen Körper darzustellen, kocht man die Trijodphenylsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, oder schmilzt sie damit in ein Rohr ein und erhitzt kurze Zeit im Wasserbad. Man bekommt ihn oft in grosser Menge, wenn man die geschmolzene Masse, wie sie bei der Bereitung der Jodsalicylsäuren durch Erhitzen von

Jod mit Salicylsäure erhalten wird, in Alkalien unter Erwärmen auflöst; er bleibt dann als rothe, meist etwas zusammengeballte Masse zurück. Er entsteht ebenfalls, wenn man die weingeistige Lösung, die man bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren durch Kochen von Jod und Salicylsäure erhält, mit Wasser versetzt und kohlensaures Natron zufügt, ehe der Weingeist verjagt ist, und dann kocht. Der auf die eine oder die andere Art erhaltene Körper ist ein Zersetzungsproduct der Trijodphenylsäure resp. Trijodsalicylsäure, welche letztere sich unter dem Einfluss des Alkalis in Kohlensäure und Trijodphenylsäure zerlegt. Er stellt eine rothe pulverige, in Wasser und Weingeist unlösliche, in Aether in ausserordentlich geringer Menge lösliche Masse dar. Das beste Lösungsmittel für ihn ist Schwefelkohlenstoff, welcher ihn mit prachtvoll rother Farbe aufnimmt und beim Verdunsten als braunrothe harzige Masse zurücklässt. Wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln ist dieser Körper zur Analyse schwer vorzubereiten. Zu diesem Zwecke habe ich ganz reine Trijodphenylsäure mit Wasser übergossen, kohlensaures Natron zugesetzt und gekocht, die ausgeschiedene rothe pulverige Masse mit heissem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und schliesslich mit Aether behandelt, dann bei 100° C. getrocknet.

0,4496 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3448 Grm. Kohlensäure und 0,037 Grm. Wasser.

0,563 Grm. lieferten 0,768 Grm. Jodsilber.

0,3558 Grm. lieferten 0,269 Grm. Kohlensäure und 0,031 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden	
C_{12}	72	20,92	20,90	20,6
H_2	2	0,58	0,75	0,9
J_2	254	73,80	73,70	—
O_2	16	4,70	—	—
	344	100,00		

Der Körper zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus; von concentrirten Säuren und starken Alkalien wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; erst durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure verwandelt er sich unter Ausgabe von Jod in Pikrinsäure, wie nachfolgende Analyse ausweist:

0,514 Grm. der aus Wasser krystallisirten und bei 100° C. getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser, oder 31,12 Proc. Kohlenstoff und 1,5 Proc. Wasserstoff. Die Zusammensetzung der Pikrinsäure verlangt 31,4 Proc. Kohlenstoff und 1,3 Proc. Wasserstoff.

Kocht man ihn anhaltend mit concentrirter Kalilauge, so wird er missfarbig, ohne jedoch wesentlich verändert zu werden. Von

chlorsaurem Kali und Salzsäure wird er, wie es scheint, nicht angegriffen.

Noch bleibt die Frage zu beantworten, wohin der bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren durch Zusammenschmelzen von Jod mit Salicylsäure eliminirte Wasserstoff kommt. Ich habe in dieser Absicht zahlreiche Versuche angestellt, doch ist es mir nicht gelungen, das Räthsel zu lösen; auch die Vermuthung, dass die Salicylsäure zu Salylsäure reducirt werde, habe ich nicht bestätigt gefunden.

Oxysalicylsäure: $HO . C_{12}H_5O_4[C_2O_2]O$.

Die Oxysalicylsäure entsteht aus der Monojodsalicylsäure leicht, wenn man diese in concentrirter Kalilauge auflöst und die alkalische Flüssigkeit, ohne das verdunstende Wasser zu ersetzen, einkocht. Bei einer gewissen Concentration, wenn fast alles Wasser vertrieben ist und das wässerige Kali zu schmelzen beginnt, tritt in kurzer Zeit das Jod aus der Verbindung heraus und wird durch die Elemente von Wasserstoffhyperoxyd ersetzt. Um den Punkt zu erkennen, wo alles Jod aus der Verbindung ausgeschieden ist, nimmt man von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit und bringt sie in etwas verdünnte Salz- oder Salpetersäure; entsteht ein Niederschlag von ausgeschiedener schwerlöslicher Jodsalicylsäure, so ist die Reaction noch nicht beendet. Man erkennt auch den Zeitpunkt, wo die Einwirkung des Kalis auf Jodsalicylsäure beginnt, an der Farbenveränderung der Masse, welche, anfangs klar und farblos, sofort gelblich wird und sich zuletzt rasch bräunt.

Ist alles Jod eliminirt, so giesst man den Inhalt des Gefässes in ein Becherglas mit Wasser, übersättigt schwach mit Salzsäure, lässt die Flüssigkeit erkalten und filtrirt. Das schwach gelbbraune Filtrat wird so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Oxysalicylsäure als braun gefärbte Krystallmasse zurück. Diese Krystalle werden in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Operation wird so oft wiederholt, bis die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit völlig farblos erscheint, worauf man sie zur Krystallisation eindampft. Die sich ausscheidenden Krystalle bilden stark glänzende, concentrisch gruppirte, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln. Die wässerige Lösung dieses Körpers wird nicht wie die der Salicylsäure durch Eisenchlorid tief violett, sondern tief königsblau gefärbt; bringt man zu dieser blauen Flüssigkeit etwas doppelt-kohlensaures Natron, so wird sie

prachtvoll violett. Die violette Färbung tritt ebenfalls ein, wenn man zu der Säure Eisenchlorid, Weinsäure und Ammoniak setzt. Ihre Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen gelblichweissen Niederschlag, der in Essigsäure leicht löslich ist, von Wasser nicht gelöst wird.

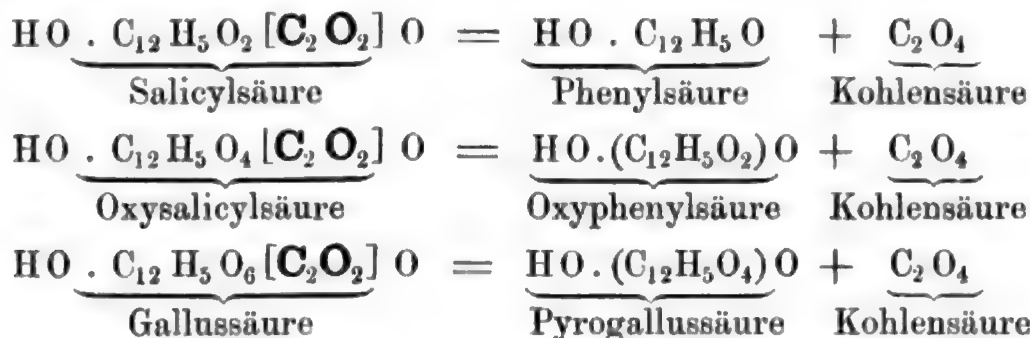
Salpetersaures Silber wird dadurch in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen aber leicht und völlig reducirt. Die Salze dieser Säure sind sehr unbeständig, die der alkalischen Erden werden bei längerem Stehen ihrer Lösung an der Luft gebräunt und zersetzt. Mit Alkalien zusammengebracht färbt sich die Säure augenblicklich röthlich, dann rasch braun. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser.

0,3455 Grm. der bei 100° C. getrockneten Säure gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt 0,69 Grm. Kohlensäure und 0,123 Grm. Wasser.

Die Formel der Oxysalicylsäure verlangt:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	54,54	54,4
H_6	6	3,89	3,9
O_8	64	41,57	—
	154	100,00	

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 193° C. In höherer Temperatur, etwa bei 210 bis 212° C., fängt sie an sich zu zerlegen und zerfällt dabei, analog der Salicylsäure und Gallussäure, in Oxyphenylsäure und Kohlensäure:



$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O_2\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O}_{\text{Phenylsäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O_4\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Oxysalicylsäure}} = \underbrace{HO\,.(C_{12}H_5O_2)\,O}_{\text{Oxyphenylsäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O_6\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{HO\,.(C_{12}H_5O_4)\,O}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_2O_4}_{\text{Kohlensäure}}$$

Diese Oxyphenylsäure ist nichts anderes als das bekannte Brenzcatechin, sie enthält jedoch bald mehr bald weniger von dem isomeren Hydrochinon beigemengt, und ich glaube, dass sich letzteres secundär, durch Umlagerung der Elemente aus jenem bildet, besonders da man das Auftreten beider Körper neben einander schon mehr bemerkt hat.

Zur Darstellung der Oxyphenylsäure aus der Oxysalicylsäure wurde letztere mit Bimsstein gemengt und in einer Retorte rasch er-

hitzt (erhitzt man langsam, so sublimirt etwas unzersetzte Säure); es destillirt dann ein dickflüssiges Oel über, welches zum grössten Theil schon im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind ein Gemenge von Brenzcatechin und Hydrochinon; sie wurden zwischen Papier gepresst, in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung bei niederer Temperatur eingedampft, darauf der Rückstand zwischen 60 bis 70° C. getrocknet und analysirt.

0,2445 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,587 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Die Formeln des Brenzcatechins und des Hydrochinons verlangen:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	65,4	65,4
H_6	6	5,4	5,7
O_4	32	29,2	—

Aus der nicht zu concentrirten wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei das Brenzcatechinblei als gelblich-weisser Niederschlag zu Boden, während die Verbindung des Hydrochinons mit essigsaurem Blei in Lösung bleibt. Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen, hiernach mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte klare Lösung hinterliess beim Eindampfen Brenzcatechin, welches schliesslich zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wurde. Der Schmelzpunkt des Sublimats lag bei 100° C. (uncorrigirt). Das reine trockne Brenzcatechin schmilzt nach Eisfeld[1]) bei 111 bis 112° C. Jener Körper krystallisirt in kleinen rectangulären Säulen, gerade wie Wagner[2]) von dem Brenzcatechin angiebt, reducirt in der Kälte salpetersaures Silberoxyd, färbt Eisenchlorid tief dunkelgrün und setzt nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Versetzt man die durch Eisen grün gefärbte Flüssigkeit mit etwas doppelt-kohlensaurem Natron, so wird sie intensiv violett; mit Weinsäure, wenig Eisenchlorid und Ammoniak tritt dieselbe Färbung ein.

Das Hydrochinon habe ich an seiner vom Brenzcatechin ganz verschiedenen Krystallform, sowie an seinem charakteristischen Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es in grünes Hydrochinon übergeführt wird, und an dem bedeutend höheren Schmelzpunkt, 165° C., erkannt.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XCII, S. 108. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LII, S. 450.

Es ist mir auch gelungen, Brenzcatechin aus der Jodphenylsäure, durch Erhitzen der Monojodsalicylsäure dargestellt, zu erhalten, dadurch, dass ich die Jodphenylsäure mit Kalilauge ganz in derselben Weise, wie S. 318 bei der Oxysalicylsäure angegeben ist, behandelte.

Selbstverständlich konnten die so gebildeten Mengen nur sehr gering sein, da das Brenzcatechin, welches fast ebenso empfindlich gegen Kali wie Pyrogallussäure ist, hier unter für sein Bestehen so ungünstigen Verhältnissen erzeugt wird. Ich habe das so dargestellte Brenzcatechin an seinem Verhalten gegen Eisenchlorid, salpetersaures Silberoxyd und an seiner Krystallform erkannt.

Neben der Oxysalicylsäure existiren noch drei andere isomere Säuren: die Morinsäure [1]), die Carbohydrochinonsäure [2]) und die von Strecker [3]) durch Schmelzen der Piperinsäure mit Kalihydrat erhaltene Verbindung. Die beiden letzten Säuren stimmen in allen Reactionen, auch im Krystallwassergehalt und in der Zusammensetzung der Bleisalze überein. Ich halte sie für identisch, seit ich gefunden habe, dass Carbohydrochinonsäure, aus welcher Hesse [4]) durch trockne Destillation nur Hydrochinon erhalten hat, beim Erhitzen mit Bimsstein Brenzcatechin liefert. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass dieses Product in Reactionen, Krystallform und Schmelzpunkt genau mit dem Brenzcatechin übereinstimmt. Ich halte darum die von Hesse gemachte Beobachtung, dass beim Erhitzen der Carbohydrochinonsäure Hydrochinon entstehe, keineswegs für falsch, sondern sehe darin, wie in der Beobachtung von Zwenger und Siebert [5]), dass beim Erhitzen des chinasauren Baryts Hydrochinon und Brenzcatechin neben einander auftraten, eine weitere Bestätigung meiner Annahme, dass Brenzcatechin unter Umständen in Hydrochinon übergehen kann. Jene drei Säuren kommen darin überein, dass sie beim Erhitzen in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen.

Die Carbohydrochinonsäure, welche sich in manchen Punkten wesentlich von der Oxysalicylsäure unterscheidet, stimmt in anderen so sehr damit überein, dass ich es für wahrscheinlich halte, dass beide Säuren unter Umständen in einander übergehen können. Die Carbohydrochinonsäure färbt Eisenchlorid tief dunkelgrün, die Oxysalicylsäure tief königsblau; beide Färbungen werden durch etwas

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. LII, S. 472. — [2]) Hesse, Annalen der Chemie, Bd. CXIV, S. 294. — [3]) Daselbst Bd. CXVIII, S. 280. — [4]) Daselbst Bd. CXIV, S. 294. — [5]) Daselbst Bd. CXV, S. 108.

doppelt-kohlensaures Natron in Violett übergeführt, beide werden durch Weinsäure, Eisenchlorid und Ammoniak ebenfalls violett; dieselbe violette Reaction zeigen ihre Salze. Der Schmelzpunkt der Carbohydrochinonsäure liegt bei 207° C. (corrigirt), der der Oxysalicylsäure bei 193° C. (uncorrigirt). Vorsichtig erhitzt, sublimiren beide Säuren theilweise ohne Zersetzung. Die Oxysalicylsäure krystallisirt in wohl ausgebildeten Nadeln, die auf den Flächen oft stark glänzen; die Carbohydrochinonsäure krystallisirt auch in Nadeln, aber sie sind nicht so gut ausgebildet und lagern sich nach Hesse während des Stehens in der Mutterlauge leicht in andere Formen (Blättchen) um. Letztere enthält zwei Atome Krystallwasser, erstere keins. Beide Körper geben, in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei einen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist; ebenso reduciren beide in der Kälte salpetersaures Silber nicht, wohl aber beim Erwärmen. Beide werden durch Alkalien braun gefärbt und zerstört; die Salze, welche sie mit alkalischen Erden bilden, werden, in wässeriger Lösung an der Luft stehend, gebräunt.

Ich werde demnächst eine genauere vergleichende Untersuchung dieser beiden Säuren und ihrer Spaltungsproducte, des Brenzcatechins und Hydrochinons, folgen lassen.

Dioxysalicylsäure.

Nachdem ich gefunden hatte, dass die Monojodsalicylsäure mit solcher Leichtigkeit ihr Jod unter dem Einfluss von wässerigem Kali gegen die Atomgruppe HO_2 austauscht, glaubte ich erwarten zu können, dass sich die Dijodsalicylsäure ebenso verhalten würde, und durch Austausch von 2 Atomen Jod gegen 2 Atome HO_2 in Dioxysalicylsäure, d. i. Gallussäure, übergehen würde. Meine Erwartungen sind zwar bestätigt worden, doch war der Erfolg nicht ganz der erwünschte, indem die gebildete Dioxysalicylsäure durch den Einfluss des Alkalis grösstentheils weitere Zerlegungen erfährt.

Lässt man auf Dijodsalicylsäure ganz unter denselben Verhältnissen, wie ich bei der Darstellung der Oxysalicylsäure angegeben habe, heisse starke Kalilauge einwirken, so entsteht leicht Jodkalium, und man erkennt die Beendigung der Reaction ebenso wie dort daran, dass die Masse, zu verdünnter Säure gebracht, keine schwer lösliche Dijodsalicylsäure mehr ausscheidet. Die entstandene Säure, durch Schütteln der schwach sauren Lösung mit Aether aus der Flüssigkeit ausgezogen, bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als

tief dunkelbraun gefärbte krystallinische Masse zurück. Diese wurde in Wasser aufgelöst, mit essigsaurem Blei gefällt, der Bleiniederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte schwach weingelbe Flüssigkeit färbte sich beim Eindampfen an der Luft braun, und setzte bei hinlänglicher Concentration braune, schlecht ausgebildete Krystalle ab. Bei raschem Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhielt ich eine ziemlich farblose krystallinische Masse, welche jedoch nicht reine Gallussäure war und bei der Verbrennung einen viel höheren Kohlenstoffgehalt gab. Bei näherer Betrachtung der Substanz stellte sich heraus, dass sie ein Gemenge von Dioxysalicylsäure (Gallussäure) und Dioxyphenylsäure (Pyrogallussäure) war. Das Kali wirkt demnach auf die im status nascens befindliche Gallussäure wie eine erhöhte Temperatur. Da ich das Gemenge durch Krystallisation nicht trennen konnte, so versuchte ich alles durch Sublimation in Pyrogallussäure zu verwandeln, um diese zu analysiren. Die erhaltene Menge war jedoch, nachdem sie gereinigt war, viel zu gering, als dass ich eine Elementaranalyse damit hätte anstellen können. Der gereinigte Körper besass übrigens alle Eigenschaften der Pyrogallussäure, er krystallisirte in denselben Blättchen, sublimirte beim Erhitzen, färbte Eisenchlorid braun, Eisenoxydulsalze blau, welche Färbung durch geringe Mengen doppelt-kohlensauren Natrons violett wurde, reducirte salpetersaures Silber in der Kälte augenblicklich, färbte Kalkmilch violett, und wurde in Berührung mit Aetzkali dunkelbraun.

Versuche, die Gallussäure aus der leichter darstellbaren Dibromsalicylsäure zu gewinnen, gaben kein besseres Resultat; die gebildete Gallussäure war ebenfalls mit viel Pyrogallussäure gemengt.

Obschon obiges Verhalten nicht bezweifeln lässt, dass die Dioxysalicylsäure identisch mit der Gallussäure ist, so suchte ich doch nach einem anderen Wege, um sie wo möglich in einem zur Analyse hinlänglich reinen Zustande darzustellen. Ich erhitzte zu diesem Zweck Dijodsalicylsäure mit Silberoxyd in einer verschlossenen Röhre; beide wirkten jedoch bei einer Temperatur von 200° C. noch nicht auf einander ein. Darauf habe ich, um die Neigung des Alkalis, der Verbindung Kohlensäure zu entziehen, zu mässigen, die Dijodsalicylsäure mit überschüssigem kohlensaurem Alkali 4 bis 6 Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Inhalt der Röhre war tief dunkelbraun gefärbt, sie hatte beim Oeffnen keine Spannung, alles Jod war an das Kali getreten und die durch das Jod ausgeschiedene Kohlensäure von dem überschüssigen kohlensauren Kali gebunden. Der Inhalt

der Röhre wurde darauf in einem Becherglas schwach mit Salzsäure übersättigt und mit Aether wiederholt geschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine braune Krystallmasse, die aus einem Gemenge von Salicylsäure, Oxysalicylsäure und Dioxysalicylsäure bestand. In der Dijodsalicylsäure war also merkwürdiger Weise das Jod theilweise rückwärts durch Wasserstoff substituirt worden. Das Gemenge der Säuren wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei versetzt, wodurch dioxy- und oxysalicylsaures Blei niederfiel, während die Salicylsäure in Lösung blieb. Aus dieser Lösung wurde das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoffgas gefällt; nach dem Abfiltriren und dem Verdunsten derselben blieben lange farblose Nadeln zurück, die alle Eigenschaften der Salicylsäure trugen, auch Eisen violett färbten. Bei mehreren Verbrennungen ergaben sie 57 bis 58 Proc. Kohlenstoff und 4 Proc. Wasserstoff; die Salicylsäure fordert 60,8 Proc. Kohlenstoff und 4,3 Proc. Wasserstoff. Die so erhaltene Salicylsäure enthielt also Spuren von Oxysalicylsäure beigemengt, deren Bleisalz durch die von der Dioxy- und Oxysalicylsäure ausgetriebene Essigsäure theilweise in Lösung gehalten wurde; sie hatte auch daher die Eigenschaft, salpetersaures Silber in wässeriger Lösung beim Erwärmen schwach zu reduciren.

Den durch Fällen mit essigsaurem Blei erhaltenen Niederschlag zerlegte ich ebenfalls mit Schwefelwasserstoff und dampfte die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ein; sie setzte bei hinlänglicher Concentration Krystallnadeln ab, deren Verbrennungen immer einen für die Gallussäure um mehrere Procente zu hohen Kohlenstoffgehalt gaben, welche Differenz von beigemengter Oxysalicylsäure, vielleicht auch etwas Pyrogallussäure, herrührte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich eine geringe Menge einer Substanz, welche Eisenchlorid schwarzblau färbte, salpetersaures Silber nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen reducirte und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt wurde. 0,1529 Grm. derselben bei 100^0 getrocknet und im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,269 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser, oder 48 Proc. Kohlenstoff und 3,6 Proc. Wasserstoff. Die Formel der Gallussäure verlangt 49,4 Proc. Kohlenstoff und 3,5 Proc. Wasserstoff. Der Kohlenstoff ist also um 1,4 Proc. zu gering gefunden, welche Differenz vielleicht durch die sehr geringe Menge der zur Analyse verwendeten Substanz verursacht ist.

Wenn schon die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit der procentischen Zusammensetzung der Gallussäure nicht sehr gut ist, so bin ich doch davon abgestanden, neue Mengen dieses im absolut rei-

nen Zustande so schwer darstellbaren Productes zum Zweck der Analyse zu bereiten, um so mehr, als nicht bloss die Eisenreaction und das sonstige Verhalten derselben, sondern auch die ganz analoge Bildungsweise der der Gallussäure so ähnlichen Oxysalicylsäure gar nicht bezweifeln lässt, dass die aus der Dijodsalicylsäure durch Einwirkung der Alkalien dargestellte Säure identisch mit der Gallussäure ist.

Vergleicht man die Oxysalicylsäure, Carbohydrochinonsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure und das Brenzcatechin, so erkennt man leicht schon aus dem ähnlichen Verhalten gegen die verschiedenen Agentien, dass sie einander nahe verwandt sind. Alle diese Körper werden durch Eisenoxydsalze, indem sie sie zu Oxydulsalzen reduciren, gefärbt. Diese Farben gehen bei dem einen wie bei dem anderen auf Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron, oder von Weinsäure und Ammoniak in Violett über, ein Violett, welches, wenn die Reaction mit der nöthigen Sorgfalt angestellt wird, im Farbenton bei den verschiedenen Körpern nicht im geringsten verschieden ist. Dann zeichnen sie sich durch ihre ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Alkalien und alkalische Erden aus; die Verbindungen mit denselben werden bei Luftzutritt sämmtlich zerstört, indem sie Sauerstoff aufnehmen und sich braun färben; vorzüglich tritt dieses bei dem Brenzcatechin und der Pyrogallussäure hervor. Ebenso zeigen sie die grösste Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd, welches die primären Säuren nur in der Wärme reduciren, während die Spaltungsproducte mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte die Reduction bewirken.

Sollte man dahin gelangen, zu erkennen, dass die Monooxysalicylsäure und Carbohydrochinonsäure Modificationen ein und desselben Körpers sind, so würde dadurch die Vermuthung, dass die Salicylsäure mit ihren Derivaten zur Chinasäure in nächster Beziehung stehe, eine kräftige Stütze gewinnen; eine Vermuthung, für welche besonders das gleiche Verhalten der Oxysalicylsäure und Chinasäure beim Erhitzen spricht, wodurch beide Brenzcatechin und Hydrochinon geben. Jedenfalls deuten diese Thatsachen darauf hin, dass alle diese Körper ein gemeinschaftliches Radical, das Phenylradical, enthalten.

XXVI.

Ueber die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure;

von Hermann Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 121, S. 232; 1862.)

Seit Piria's Entdeckung, dass das Asparagin und die Asparaginsäure durch salpetrige Säure in Aepfelsäure umgewandelt werden, gelten diese beiden Körper fast allgemein als Amide der Aepfelsäure, das Asparagin als das Diamid, und die Asparaginsäure als die Aminsäure derselben, im gleichen Sinne, wie man das Oxamid als Diamid und die Oxaminsäure als Aminsäure der Oxalsäure betrachtet.

Diese Betrachtungsweise hat Manches für sich, und wird auch noch durch die der Bildung von Oxaminsäure aus saurem oxalsaurem Ammoniak scheinbar analoge Umwandlung des sauren äpfelsauren Ammoniaks in Asparaginsäure, oder wenigstens in einen Körper, welcher beim Kochen mit Salzsäure Asparaginsäure liefert, unterstützt. Gleichwohl erweist sie sich bei genauerer Erwägung als unrichtig. Fehling[1]) hat schon vor Kurzem diese Frage von verschiedenen Seiten beleuchtet und jener Auffassung einmal die Beobachtung von Pasteur[2]) entgegengehalten, dass das wirkliche Diamid der Aepfelsäure, das aus Aepfelsäureäther und Ammoniak gewonnene Malamid, mit dem Asparagin nur isomer aber nicht identisch ist, sodann auch mit Recht hervorgehoben, dass das Asparagin und die Asparaginsäure in ihrem Verhalten gegen kochende Kalilauge von dem Oxamid und der Oxaminsäure, mit denen sie verglichen sind, wesentlich abweichen.

---

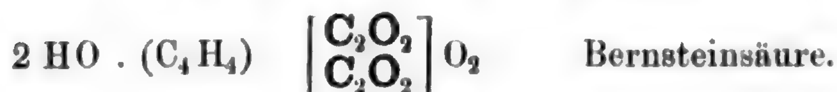
[1]) Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl. Bd. II, S. 382 ff., Art. Asparaginsäure. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] Bd. XXXVIII, S. 457.

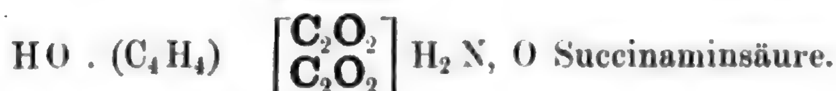
Das Oxamid und die Oxaminsäure, wie alle analog zusammengesetzte Amide und Aminsäuren, werden durch Kochen mit mässig starker, meist schon mit verdünnter wässeriger Kalilauge, leicht und vollständig in Ammoniak und die betreffenden Säuren zerlegt. Die Asparaginsäure theilt diese Eigenschaft der Aminsäuren nicht, denn erst beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie unter totaler Zerstörung ihren Stickstoff in Form von Ammoniak aus; auch das Asparagin verliert beim Kochen selbst mit starker Kalilauge nur die Hälfte seines Stickstoffs, während es sich bekanntlich in Asparaginsäure verwandelt. Eine Auflösung von Asparagin in überschüssiger wässeriger Kalilauge von der Stärke, wie man sie zur Füllung des Liebig'schen Kaliapparates bei der Elementaranalyse benutzt, entwickelt beim Kochen sofort eine reichliche Menge Ammoniak. Nach einiger Zeit hört diese Ammoniakentwickelung ganz auf; erst wenn nach weiter fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit so weit concentrirt ist, dass sie beim Erkalten zu einer festen Masse gesteht, giebt sie aufs Neue Ammoniak (nicht wie ich erwartete Aethylamin) in grosser Menge aus; noch später entweicht Wasserstoff.

Diese Wahrnehmung bestärkt die schon von Fehling ausgesprochene Vermuthung, dass das eine Stickstoffatom im Asparagin in anderer resp. innigerer Verbindung enthalten sei, als das andere. Welche verschiedene Functionen diese beiden Stickstoffatome im Asparagin haben, und welche überhaupt die chemische Constitution des Asparagins und der Asparaginsäure ist, diese Frage lässt sich, wie ich glaube, bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft leicht und allseitig befriedigend beantworten.

Fasst man die Zusammensetzung, die Eigenschaften, Entstehungsweisen und Zersetzungen der Asparaginsäure scharf ins Auge, so erkennt man leicht, dass diese Säure zu der Klasse der von den Aminsäuren wesentlich verschiedenen Amidosäuren gehört, und dass sie ein Derivat nicht der Aepfelsäure, sondern der Bernsteinsäure ist. Sie ist Amidobernsteinsäure und enthält ein Atom Amid an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Radical der Bernsteinsäure. Zu der Asparaginsäure steht das Asparagin in ähnlicher Beziehung, wie die Succinaminsäure zur Bernsteinsäure; das Asparagin ist die Aminsäure der Amidobernsteinsäure, d. h. Amidobernsteinsäure, welche eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid substituirt enthält, also Amidosuccinaminsäure. Auch kann man das Asparagin, was ganz mit jener Auffassung zusammenfällt, als amidirte Succinaminsäure bezeichnen, zu welcher es in dem gleichen Verhältniss steht, wie die amidirte Bernsteinsäure (die Asparagin-

säure) zur Bernsteinsäure. Diesen Beziehungen geben folgende Formeln (vergl. S. 129 u. 137) einen symbolischen Ausdruck:


Bernsteinsäure.


Succinaminsäure.





Die Asparaginsäure, als Amidobernsteinsäure, erfährt durch salpetrige Säure die nämliche Veränderung, wie die Amidoessigsäure. Diese erzeugt damit Oxyessigsäure, jene Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure); beide werden ausserdem gleich schwer von Kalilauge zersetzt. Dass das Asparagin das eine Amidatom durch Kochen mit Kalilauge so leicht verliert, das andere aber ebenso fest gebunden enthält, wie die Asparaginsäure, beweist hinlänglich, wie schon Fehling bemerkt, dass beide verschiedene Functionen haben. Es ist im Asparagin das ein extraradicales Sauerstoffatom der Asparaginsäure vertretende Amid, welches nach Art der Aminsäuren bei Behandlung mit Alkalien sich leicht wieder gegen Sauerstoff austauscht.

Die Vermuthung, dass die Asparaginsäure, gleich dem ihr correspondirenden Alanin, beim Erhitzen in Kohlensäure und Aethylamin zerfallen möge, hat sich nicht bestätigt. Sie erleidet bei 250° C. noch keine Veränderung, und zerlegt sich in höherer Temperatur, wie bekannt, vollständig unter Verkohlung und Ausgabe von Cyanammonium oder Blausäure. Die organischen Dicarbonsäuren verhalten sich wie in mancher anderen so auch in dieser Beziehung von den correspondirenden Monocarbonsäuren verschieden.

Nach den über die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren S. 117 entwickelten Principien muss die Asparaginsäure, da sie zwei extraradicale Sauerstoffatome enthält, eine zweibasische Säure sein, als welche Liebig sie auf Grund der Zusammensetzung ihres Silbersalzes auch von Anfang an aufgefasst hat. Dass sie von den Alkalien nicht zwei Atome zu sättigen vermag, ist bei ihren sehr schwach sauren Eigenschaften wenig befremdend. Gleichwie das Glycocoll, Alanin, Leucin und gar das Taurin, überhaupt die Amidosäuren von den primären Säuren dadurch in bemerkenswerther Weise sich unterscheiden, dass sie kaum noch als Säuren anzusprechen sind, und grösstentheils sogar basische Eigenschaften haben, so ist auch

bei der Asparaginsäure der saure Charakter der Bernsteinsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff in dem Grade abgeschwächt, dass sie ebensowohl mit Säuren wie mit Basen chemische Verbindungen eingeht. Diese nämliche Eigenschaft theilt mit der zweibasischen Asparaginsäure das Asparagin; nur ist letzteres, da es bloss ein extraradicales Sauerstoffatom besitzt, eine schwache einbasische Säure.

Ich bin darüber aus, für die Annahme, dass die Asparaginsäure Amidobernsteinsäure sei, noch einen weiteren Beleg beizubringen, nämlich zu versuchen, sie aus der Monobrombernsteinsäure durch Behandlung mit Ammoniak in gleicher Weise zu erzeugen, wie das Alanin aus der Chlorpropionsäure und das Taurin aus der Chloräthylschwefelsäure sich bildet. Ich werde das Ergebniss dieses Versuchs demnächst mittheilen.

XXVII.

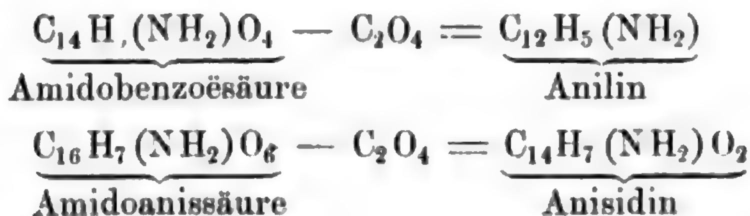
Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist;

von Peter Griess.

Dritte Abhandlung.

(Annalen der Chemie, Bd. 121, S. 257; 1862.)

Die vor einiger Zeit von mir veröffentlichten Untersuchungen über die Einführung des Stickstoffs für Wasserstoff in organische Amidoverbindungen beschränken sich ausschliesslich auf Körper, die dem Säuretypus zugerechnet zu werden pflegen. Es bot sich naturgemäss die Aufgabe, die Allgemeinheit der von mir aufgefundenen Reaction auch an den organischen Basen zu erproben. Ich habe zunächst solche gewählt, welche zu den Amidosäuren der aromatischen Säuren in nächster Beziehung stehen. Eingedenk der Thatsache, dass die salpetrige Säure nur dann stickstoffsubstituirte Körper erzeugt, wenn sie auf Verbindungen einwirkt, in welchen die Gruppe NH_2 als Wasserstoff vertretend anzunehmen ist, hoffte ich hier um so eher ein günstiges Resultat zu erhalten, als die erwähnten Basen, wie z. B. das Anilin, als amidirte Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können, deren Zusammensetzung sich von der der betreffenden Amidosäuren nur durch den Mindergehalt von C_2O_4 unterscheidet:

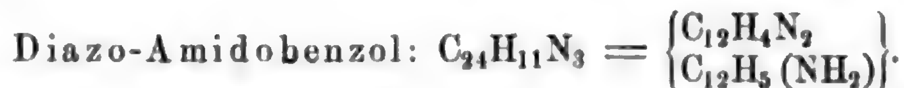


$$\underbrace{C_{14}H_5(NH_2)O_4}_{\text{Amidobenzoësäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{12}H_5(NH_2)}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_7(NH_2)O_6}_{\text{Amidoanissäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{14}H_7(NH_2)O_2}_{\text{Anisidin}}$$

Meine Erwartungen sind in vollem Maasse bestätigt worden. Ich habe durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die den aromatischen Amidosäuren entsprechenden Basen neue Stickstoffver-

bindungen erhalten, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten in wohl charakterisirter Parallele zu den Diazosäuren stehen.



$$\text{Diazo-Amidobenzol: } C_{24}H_{11}N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_4N_2 \\ C_{12}H_5\,(NH_2) \end{matrix}\right\}.$$

Zur Darstellung dieses Körpers löst man Anilin [Amidobenzol $= C_{12}H_5\,(NH_2)$] [1]) in der sechs- bis zehnfachen Menge gewöhnlichen Alkohols, und leitet in die stets kalt zu haltende Lösung so lange einen schwachen Strom von salpetriger Säure, bis alles Anilin verschwunden ist. Dieser Punkt lässt sich am besten dadurch erkennen, dass man von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit auf ein Uhrglas bringt, und beobachtet, ob der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende ölige Rückstand zu einer harzig krystallinischen Masse erstarrt. Oft, namentlich bei Sommertemperatur, tritt diese Erstarrung erst spät ein. In diesem Falle lässt sich die Beendigung der Reaction leicht erkennen, wenn man prüft, ob der erwähnte ölige Rückstand in schwacher Essigsäure unlöslich ist. Ist dieses der Fall, so muss das Einleiten der salpetrigen Säure sofort unterbrochen werden, weil eine weitere Zufuhr einen Theil der gewünschten Substanz in neue Producte überführen würde. Die jetzt braunroth gefärbte alkoholische Flüssigkeit enthält neben Diazo-Amidobenzol, selbst wenn man genau nach der angegebenen Vorschrift operirt, eine grössere oder geringere Menge anderer Producte, deren Entstehen sämmtlich durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin bedingt ist. Diese sind: Phenylsäure, Benzol, ein neuer Körper, welchen ich Salpetersäure-Diazobenzol nenne, salpetersaures und salpetrigsaures Anilin, vielleicht auch noch unverändertes Anilin. Um diese Körper zu beseitigen, giesst man die gesammte braun-

---

[1]) Man hat bisher das Anilin als Phenylamin $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ aufgefasst. Diese Ansicht ist nicht mehr haltbar. Ich habe mich überzeugt, dass die Chloride, welche den Phenylsäuren entsprechen, bei ihrer Einwirkung auf Ammoniak Verbindungen geben, die in keiner Weise mit den gleich zusammengesetzten Anilinen zu vergleichen sind. Es sind eben wahre Amide, die sich bei Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme von Wasser sogleich wieder in die ursprüngliche Phenylsäure und Ammoniak zerlegen. Nur wenn das Anilin, wie oben geschehen, als Amidobenzol $= C_{12}H_5\,(NH_2)$ betrachtet wird, lassen sich alle in dieser Abhandlung zu besprechenden Erscheinungen naturgemäss erklären. Ich werde auf die rationelle Constitution des Anilins in einer späteren Abhandlung noch einmal zurückkommen; hier möchte ich noch erwähnen, dass das Toluidin folgerichtig als Amidotoluol $= C_{14}H_7\,(NH_2)$ und das Anisidin als Amidoanisol $= C_{14}H_7\,(NH_2)\,O_2$ aufgefasst werden muss.

rothe alkoholische Lösung in eine grosse Menge Wasser, in welchem sogleich der grösste Theil des Diazo-Amidobenzols als braune, ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse niederfällt, woraus nach längerem Stehen sich noch eine geringe Menge in gelben Krystallen absetzt. Trennt man jetzt den krystallinischen Niederschlag und die ausgeschiedenen Krystalle durch Filtration von der Mutterlauge, so bleiben die oben erwähnten Nebenproducte fast vollständig in Lösung. Das auf dem Filter zurückbleibende rohe Diazo-Amidobenzol wird zunächst durch Pressen zwischen Fliesspapier vollständig von der Mutterlauge befreit, dann einigemale mit kaltem Weingeist gewaschen und schliesslich zwei- bis dreimal aus heissem Weingeist umkrystallisirt, wobei man es endlich in goldgelben Blättchen erhält, die vollständig rein zur Analyse sind.

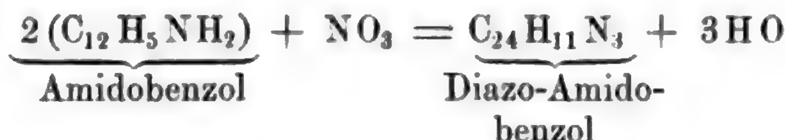
I. 0,2053 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei der Verbrennung[1]) 0,5505 Grm. C_2O_4 und 0,1055 Grm. HO.

II. 0,2935 Grm. gaben 51,1 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Druck = 0,06421 Grm.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der aufgestellten Formel: $C_{24}H_{11}N_3$, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	73,10	73,13
H_{11}	11	5,58	5,70
N_3	42	21,32	21,88
	197	100,00	

Die Bildung des Diazo-Amidobenzols lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



$$\underbrace{2(C_{12}H_5NH_2)}_{\text{Amidobenzol}} + NO_3 = \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol}} + 3HO$$

Eigenschaften. — Das Diazo-Amidobenzol krystallisirt in goldgelben stark glänzenden Blättchen, selten in Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol. Von Aether wird es in jedem Verhältniss aufgenommen. Es schmilzt bei 91° C.[2]) zu einem rothbraunen Oel, welches erst gegen 50° C. wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur wird es unter rascher Gasentwicklung zersetzt. Werden grössere Mengen bis gegen 200° C. erhitzt,

[1]) Fast alle in dieser Abhandlung aufgeführten Verbrennungen sind mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Blei ausgeführt worden.

[2]) Corrigirt, wie alle in dieser Abhandlung aufgeführten Schmelzpunkte.

so erfolgt heftige Explosion. Das Diazo-Amidobenzol hat weder Geruch noch Geschmack. Schwachen Säuren gegenüber verhält es sich als ein völlig indifferenter Körper. Sie vermögen es nicht zu lösen, wogegen starke Säuren es unter Entbindung von Stickstoff mit Leichtigkeit zersetzen. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass die ursprünglichen, wohl ausgeprägten basischen Eigenschaften des Anilins durch die theilweise Vertretung seines Wasserstoffs durch Stickstoff bedeutend modificirt sind. Das Diazo-Amidobenzol ist in der That nicht mehr fähig, mit Säuren irgend welche salzartige Verbindung zu bilden, und nur in dem Verhalten gegen Platinchlorid und salpetersaures Silber, mit denen es Doppelverbindungen eingeht, zeigt sich, dass der basische Charakter noch nicht vollständig verschwunden ist.

Salzsaures Diazo-Amidobenzol-Platinchlorid: $C_{24}H_{11}N_3$, HCl, $PtCl_2$. — Man erhält es leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diazo-Amidobenzol mit Platinchlorid versetzt, welches etwas Salzsäure enthält, wobei es sich sogleich in röthlichen kleinen Nadeln oder Prismen ausscheidet. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und zur vollständigen Reinigung tüchtig mit Alkohol gewaschen. In letzterem, sowie auch in Wasser und Aether, sind sie beinahe unlöslich. Ihr Geruch ist stark aromatisch. Sie sind sehr unbeständig und zersetzen sich an feuchter Luft liegend nach und nach, wie es scheint unter Bildung von Phenylsäure. Bei starkem Erhitzen verpuffen sie, weshalb sich ihr Platingehalt nicht durch einfaches Glühen bestimmen liess. Die Analyse dieses Doppelsalzes hat nachstehende Zahlen ergeben:

0,5785 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,5005 Grm. C_2O_4 = 0,114 Grm. HO.

0,6615 Grm. eben so getrocknet gaben nach dem Zersetzen durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure und nachherigem Glühen 0,213 Grm. Pt.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der aufgestellten Formel:

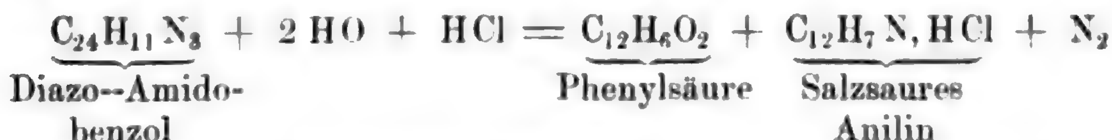
	berechnet		gefunden
C_{24}	144	23,63	23,60
H_{13}	13	2,13	2,19
N_3	42	6,90	—
Cl_6	213	34,95	—
Pt_2	197,4	32,39	32,20
	609,4	100,00	

Diazo-Amidobenzol und salpetersaures Silber. —

Vermischt man die alkoholische Lösung beider Körper, so entsteht sofort ein grünlich-gelber voluminöser Niederschlag, welcher sich beim Trocknen leicht schwärzt und sehr zusammenschrumpft. Die Zusammensetzung der Verbindung nähert sich der Formel $C_{24}H_{11}N_3$, $NAgO_6$ [1]).

Zersetzungsproducte des Diazo-Amidobenzols.

Zersetzung durch Salzsäure. — Wird Diazo-Amidobenzol mit starker Salzsäure, die mit etwas Aether überschichtet ist, erwärmt, so spaltet es sich unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Atomen Wasser für zwei Atome Stickstoff nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Diazo-Amidobenzol}} + 2\,HO + HCl = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylsäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N, HCl}_{\text{Salzsaures Anilin}} + N_2$$

Das salzsaure Anilin findet sich in der wässerigen Salzsäure, während die Phenylsäure von dem Aether aufgenommen wird. Ich habe weder die Phenylsäure noch das Anilin analysirt. Beide Körper etablirten sich genügend durch ihre wohlbekannten Eigenschaften; dagegen habe ich die Menge des bei dieser Zersetzung auftretenden Stickstoffs quantitativ bestimmt.

0,499 Grm. in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst gaben beim Erhitzen in einem durch Kohlensäure luftleer gemachten Kölbchen, aus welchem die Gase in ein Messrohr entwichen, das mit Kalilauge gefüllt war, 54,3 CC. Stickgas bei 0^0 und 760^{mm} Druck, = 0,06823 Grm. Stickstoff.

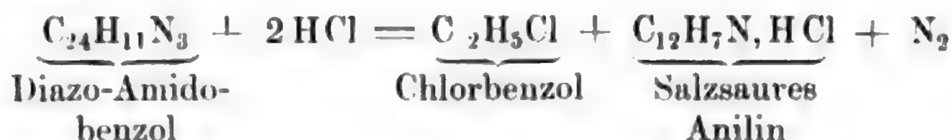
	Obige Gleichung verlangt	Gefunden
N	14,21	13,67

Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich das Diazo-Amidobenzol

---

[1]) Sie ist schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ihr Silbergehalt schwankte zwischen 31,9 und 33,8 Proc. Die Formel $C_{24}H_{11}N_3$, $NAgO_6$ verlangt 29,4 Proc. Ag. Neben der Bildung der Doppelverbindung scheint das salpetersaure Silber zu gleicher Zeit eine tiefer eingreifende Zersetzung der ursprünglichen Verbindung zu bewirken. Verdampft man nämlich die alkoholische Mutterlauge der Silberverbindung, so erhält man als Rückstand eine schwache Base, die in prachtvoll violetten Blättchen krystallisirt, und in ihren übrigen Eigenschaften sich ganz an die Anilinfarbstoffe anreiht, welche für den Augenblick in der Technik eine so hohe Wichtigkeit erlangt haben. Dieser Körper soll genauer untersucht werden.

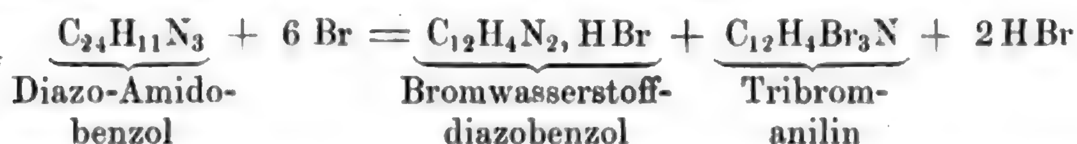
bei Einwirkung von wasserfreier Salzsäure nach folgender Gleichung zersetzt:



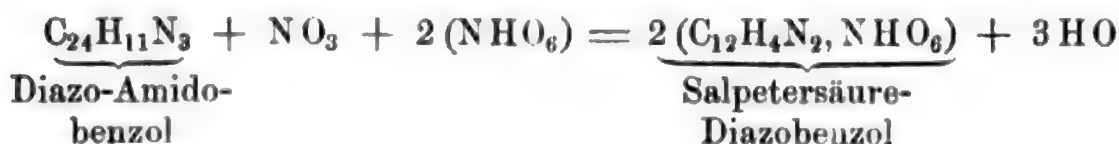
Diese Zersetzung würde dann ganz derjenigen analog sein, welche die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure durch Salzsäure erleidet.

Einwirkung von Brom auf Diazo-Amidobenzol. — Nimmt man eine nicht zu concentrirte ätherische Lösung von Diazo-Amidobenzol und versetzt diese in kleinen Portionen mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von Brom, so sieht man, wie jeder frische Zusatz eine neue Ausscheidung weisser blättchenförmiger Krystalle bewirkt. Entsteht durch Brom kein Niederschlag mehr, so werden diese weissen Krystalle durch Filtration rasch von der Mutterlauge getrennt und so lange mit frischem Aether gewaschen, bis sie vollkommen weiss sind. Die in einer nächsten Abhandlung mitzutheilenden Analysen haben mit Bestimmtheit dargethan, dass diese weissen Krystalle die Bromwasserstoffverbindung eines neuen Körpers sind, den ich Diazobenzol nenne. Die Formel dieser Doppelverbindung ist $C_{12}H_4N_2$, HBr.

Verdampft man die ätherische Mutterlauge, aus welcher jene Verbindung sich abgeschieden hat, so schiessen weisse Nadeln an, die allen Eigenschaften nach Tribromanilin sind. Neben diesem enthält der Aether gewöhnlich noch ein schweres Oel in Lösung, welches sich allein schon durch seinen furchtbaren Geruch sofort als Brompikrin zu erkennen giebt. Dasselbe ist als secundäres Zersetzungsproduct zu betrachten, und die besprochene Umsetzung lässt sich demnach durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Einwirkung von salpetriger Säure. — Löst man Diazo-Amidobenzol in einer Mischung von starkem Alkohol und Aether, und behandelt man die Lösung mit salpetersäurehaltiger salpetriger Säure, so bilden sich weisse Krystalle von Salpetersäure-Diazobenzol, dessen Auftreten durch nachstehende Gleichung versinnlicht wird:



Genauere Angaben über diese Zersetzung werde ich ebenfalls in einer folgenden Abhandlung machen.

Bei seiner Untersuchung über die Substitutionsproducte des Anilins hat bekanntlich Hofmann die Beobachtung gemacht, dass der basische Charakter des Anilins um so mehr abgeschwächt wird, je mehr Brom-, Chlor- oder Untersalpetersäure-Atome dasselbe gegen Wasserstoff eintauscht, so dass z. B. das Tribromanilin ein völlig indifferenter Körper ist. Die schwach basischen Eigenschaften des Diazo-Amidobenzols haben bewiesen, dass auch der Stickstoff bei seinem Eintritt in das Anilin einen ähnlichen Einfluss, und zwar verhältnissmässig in noch höherem Grade wie Brom oder Chlor ausübt. Es bot sich deshalb die Aufgabe, zu versuchen, ob sich wohl diese Erscheinung bei dem Brom- und Nitranilin u. s. w. wiederholen und ob man vielleicht sogar durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dibrom- und Tribromanilin Körper mit entschieden säureartigem Charakter erhalten würde.

Inwiefern meine Versuche diese Annahme bestätigt haben, werde ich hernach ausführlicher mittheilen. Zuvörderst mögen hier einige Bemerkungen über das gechlorte und gebromte Anilin selbst Platz finden.

Einiges über die Brom- und Chlorsubstitutionsproducte des Anilins.

Nach Versuchen von Arppe[1]) ist das von ihm durch Zersetzung des Pyrotartranitranilids mit Kali erhaltene Nitranilin nicht identisch mit dem von Muspratt und Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols mit Schwefelammonium dargestellten Nitranilin. Arppe hat seine Verbindung als αNitranilin von der Muspratt-Hofmann'schen, die er βNitranilin nennt, unterschieden.

Die gechlorten und gebromten Aniline sind bekanntlich zuerst von Hofmann aus den betreffenden chlor- und bromhaltigen Substitutionsproducten des Isatins dargestellt worden.

In der neueren Zeit hat Mills[2]) eine Methode zur Darstellung dieser Körper beschrieben, welche sich vor der Hofmann'schen vortheilhaft auszeichnet. Sie besteht in der Ueberführung des Acet-

---

[1]) Annalen der Chemie Bd. XCIII, S. 357. — [2]) Proceedings of the Royal Society, Bd. X, S. 589.

anilids in resp. Brom- oder Chloracetanilid und nachheriger Destillation dieser Verbindungen mit Aetzkali.

Mills hat es unentschieden gelassen, ob diese so dargestellten substituirten Aniline mit den Hofmann'schen identisch sind, oder ob vielleicht hier dasselbe Verhältniss der Isomerie besteht, wie bei den oben erwähnten Nitranilinen. Die Lösung dieser Frage hatte für mich um so grösseres Interesse, als dadurch sogleich über eine eventuelle Isomerie oder Identität der Stickstoffkörper, welche aus den Brom- und Chloranilinen darstellbar sein mussten, im Voraus entschieden werden konnte. Ich habe deshalb mit aller Sorgfalt die Eigenschaften des Mills'schen Brom- und Chloranilins mit den Eigenschaften der Verbindungen verglichen, die nach Hofmann's Methode dargestellt worden waren. Es wurde dabei jedoch eine solche Uebereinstimmung sowohl bei den freien Basen, als auch bei deren Salzen gefunden, dass ich nicht einen Augenblick Anstand nehmen konnte, sie als absolut identisch zu erklären. — Nach Hofmann's Angabe schmilzt sein Bromanilin bei 50° C. Ich habe im Gegentheil gefunden, dass der in einer Haarröhre beobachtete Schmelzpunkt beider durch öfteres Umkrystallisiren gereinigter Bromaniline bei 57° C. liegt. Ebensowenig konnte ich die Beobachtung von Mills bestätigen, dass das nach seiner Methode dargestellte Bromanilin eine grössere Neigung habe in Nadeln zu krystallisiren. Ich habe es im reinen Zustande immer nur in Octaëdern krystallisirt erhalten.

Dieselben Vortheile, welche die Bereitung von Brom- und Chloranilin nach der Mills'schen Methode bietet, wiederholen sich auch, wie ich gefunden habe, wenn man Dibrom- und Dichloranilin auf ähnliche Art darzustellen versucht. Um zu diesem Zwecke und zunächst zur Darstellung des Dibromanilins das Acetanilid in Dibromacetanilid zu verwandeln, vertheilt man es in Wasser und fügt so lange Brom zu, bis alles Acetanilid in eine röthliche harzige Masse verwandelt ist. Das so entstandene rohe Dibromacetanilid kann nach Entfernung des Wassers sogleich der Destillation mit Kali unterworfen werden, wobei das Dibromanilin in Oeltropfen übergeht, die bald zu weissen Nadeln erstarren. Von etwa beigemengtem Tribromanilin trennt man es durch Auflösen in erwärmter, mässig concentrirter Salzsäure, welche letzteres ungelöst lässt. Sollten Spuren von Bromanilin zugegen sein, so verdampft man die salzsaure Lösung zur Trockne und versetzt dann mit heissem Wasser. Durch diese Operation wird das salzsaure Bromanilin nicht verändert, während das Dibromanilin seine Salzsäure verliert und in Wasser un-

löslich wird, sich also durch ferneres Waschen mit Wasser vollständig vom Bromanilin befreien lässt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Dibromanilin in Nadeln oder langen Blättchen krystallisirt. Obwohl seine Darstellung und Eigenschaften kaum noch Zweifel an seiner Identität mit der nach Hofmann's Methode dargestellten Verbindung aufkommen liessen, so habe ich doch noch den Schmelzpunkt beider bestimmt und ihn übereinstimmend bei 79,5° C.[1]) gefunden.

Auch das salzsaure Salz des von mir dargestellten Dibromanilins krystallisirt in denselben „palmzweigartigen" Formen, wie sie von Hofmann beschrieben sind. Es gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

0,6085 Grm. lieferten 0,303 Grm. AgCl.

	Berechnet $C_{12}H_5Br_2N, HCl$	gefunden
Cl	13,34	13,32

Die schwach basischen Eigenschaften, welche das Dibromanilin besitzt, bewähren sich auch noch in seinem Verhalten gegen Platinchlorid, indem es damit eine in schönen gelben Prismen anschiessende Verbindung eingeht, wenn man eine concentrirte salzsaure Lösung desselben mit Platinchlorid mischt. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch heisses Wasser unter Abscheidung von Dibromanilin zersetzt.

0,310 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0658 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{12}H_5Br_2N, HCl, PtCl_2$	gefunden
Pt	21,59	21,23

Um Dichloranilin vermittelst Acetanilid darzustellen, löst man letzteres in Wasser und behandelt es so lange mit einem Ueberschuss von Chlor, bis die ausgeschiedene Krystallmasse eine etwas weiche Beschaffenheit angenommen hat. Trennt man dieses rohe Dichloracetanilid [2]) von der Mutterlauge, so wird bei der Destillation desselben mit Kali das Dichloranilin erhalten, welches auf dieselbe Weise, wie bei dem Dibromanilin angegeben, von Beimengungen befreit werden muss.

---

[1]) Hofmann giebt an, dass der Schmelzpunkt des Dibromanilins zwischen 50 und 60° C. liegt.

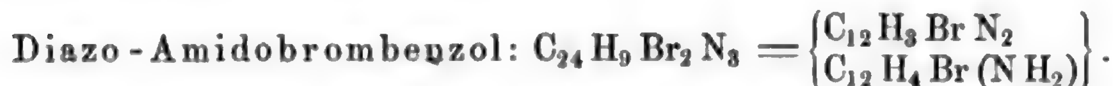
[2]) Wird dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, so erhält man es in weissen, demantglänzenden Krystallen von beträchtlicher Grösse. Aehnlich verhält sich das Dibromacetanilid.

Das Dichloranilin krystallisirt wie die entsprechende Bromverbindung in weissen Nadeln, welche fast unlöslich sind in Wasser, von Alkohol und Aether aber leicht aufgenommen werden. Ein Körper, welchen Hofmann für Dichloranilin angesprochen hat, wurde von ihm aus gechlortem Isatin dargestellt. Er erhielt ihn neben Chloranilin in so geringer Menge, dass er nicht im Stande war, Näheres über seine Eigenschaften anzugeben, noch viel weniger konnte er seine Zusammensetzung durch eine Analyse feststellen. Ich habe aus diesem Grunde das salzsaure Salz des von mir dargestellten Dichloranilins mit Platinchlorid versetzt und das so entstehende Doppelsalz der Analyse unterworfen.

0,372 Grm. gaben 0,0987 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{12}H_5Cl_2N,\ HClPtCl_2$	gefunden
Pt	26,81	26,53

Das salzsaure Dichloranilin-Platinchlorid krystallisirt in gelben Prismen, welche ebenfalls leicht durch heisses Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden.



Diazo-Amidobrombenzol: $C_{24}H_9Br_2N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_3BrN_2 \\ C_{12}H_4Br(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist viel weniger umständlich als die des Diazo-Amidobenzols. Behandelt man nämlich eine alkoholische Lösung von Bromanilin mit salpetriger Säure, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Diazo-Amidobrombenzol in gelben Krystallen aus. Diese brauchen nur einmal aus warmem Alkohol umkrystallisirt zu werden, um sie vollständig rein zur Analyse zu erhalten. Die so dargestellte Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2745 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,4601 Grm. C_2O_4 = 40,35 Proc. C und 0,067 Grm. HO = 2,71 Proc. H.

Die sich ergebenden Procentzahlen entsprechen der aufgestellten Formel $C_{24}H_9Br_2N_3$, wie sich in nachstehender Zusammenstellung zeigt:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	40,56	40,35
H_9	9	2,54	2,71
Br_2	160	45,07	—
N_3	42	11,83	—
	355	100,00	

Das Diazo-Amidobrombenzol krystallisirt in gelbrothen stark glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Aether sind. Es schmilzt bei 145° C. In seinem übrigen Verhalten zeigt es die vollständigste Uebereinstimmung mit dem Diazo-Amidobenzol, und ist diesem noch ähnlicher wie das Bromanilin dem Anilin.

Ich habe diese Verbindung sowohl aus Bromanilin dargestellt, welches nach Hofmann aus Bromisatin gewonnen war, als auch aus solchem, welches nach der Vorschrift von Mills aus Bromacetanilid erhalten wurde. So wenig als das auf diese verschiedene Weise dargestellte Bromanilin irgend welchen Unterschied in den Eigenschaften bemerken liess, ebensowenig konnte ein solcher bei dem diesen verschiedenen Bereitungsmethoden entsprechenden Diazo-Amidobrombenzol nachgewiesen werden [1]).

Salzsaures Diazo-Amidobrombenzol-Platinchlorid: $C_{24}H_9Br_2N_3, 2HCl, 2PtCl_2$. — Es scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Diazo-Amidobrombenzol mit einer Lösung von Platinchlorid in fahlgelben haarfeinen Krystallen aus, die fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Beim Erhitzen für sich verzischen sie lebhaft und hinterlassen eine wollige Masse von Platin und Kohle.

0,857 Grm. mit kohlensaurem Natron geglüht gaben 0,217 Grm. Pt.

	Berechnet $C_{24}H_9Br_2N_3, 2HCl, 2PtCl_2$	gefunden
Pt	25,72	25,32

Diazo-Amidochlorbenzol: $C_{24}H_9Cl_2N_3$.

Es wird genau in derselben Weise wie die Bromverbindung aus

---

1) In einer früheren Notiz habe ich das Gegentheil angenommen. Diese Annahme beruht auf einem Irrthum, dessen Aufklärung sich durch die Beobachtung ergab, dass das namentlich mit harzigen Bestandtheilen verunreinigte Diazo-Amidobrombenzol in rundlichen Körnern krystallisirt, welche sich nur äusserst schwer in die schönen Nadeln oder Blättchen der reinen Verbindung verwandeln. Bei seiner ersten Darstellung aus dem vom Bromacetanilid abstammenden Bromanilin hatte ich es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, wodurch, wie sich später ergab, sich demselben eine geringe Menge Harz beimengte, welches die Verschiedenheit in der Krystallisation des so dargestellten Diazo-Amidobrombenzols von der reinen, zuerst aus Hofmann'schem Bromanilin gewonnenen Verbindung bewirkte, und mich veranlasste, beide als nicht identisch zu erklären.

Chloranilin gewonnen, und bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, der vorigen Verbindung äusserst ähnlich. Ich habe nur ihren Schmelzpunkt bestimmt, er liegt bei 124,5° C.


αDiazo-Amidonitrobenzol: $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)N_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)NH_2 \end{matrix}\right\}$.

Auch die Darstellung dieses Körpers ist höchst einfach. Löst man αNitranilin in einer nicht zu grossen Menge kalten Alkohols, so fällt beim Einleiten der salpetrigen Säure die neue Verbindung schon nach kurzer Zeit als eine gelbe krystallinische Masse aus. Wird diese von der Mutterlauge getrennt und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen, so ist sie vollkommen rein zur Analyse.

0,213 Grm. so dargestellt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,389 Grm. C_2O_4 und 0,068 Grm. HO.

Diese Resultate entsprechen der oben aufgestellten Formel $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	50,17	49,81
H_9	9	3,14	3,55
N_5	70	24,39	—
O_8	64	22,30	—
	287	100,00	

Das αDiazo-Amidonitrobenzol fällt, wie erwähnt, bei der Darstellung als gelbe krystallinische Masse nieder, in der sich übrigens nie bestimmte Formen erkennen lassen. Gewöhnlich besteht sie aus einer Anhäufung körniger oder moosförmiger mikroskopischer Gebilde. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gewinnt man es selten in einer bestimmten Form; nur einmal habe ich gelbe nadelförmige Krystalle erhalten, die auf ihren Flächen einen schönen violetten Schimmer zeigten. Bei vielen anderen Krystallisationen erhielt ich es jedoch immer wieder von körniger oder moosförmiger Beschaffenheit. Das αDiazo-Amidonitrobenzol ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich selbst in kochendem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 224,5° C. zu einem rothbraunen Oele. Bei stärkerem Erhitzen verpufft es unter Verbreitung eines aromatischen Geruches.

Es ist beinahe völlig indifferent; selbst mit Platinchlorid konnte ich keine Verbindung darstellen; dagegen erhält man noch in sehr verdünnter alkoholischer Lösung mit alkoholischem salpetersauren Silber einen gelbgrünen amorphen Niederschlag.



βDiazo-Amidonitrobenzol: $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3 = \begin{Bmatrix} C_{12}H_3(NO_4)N_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)(NH_2) \end{Bmatrix}$

Unterwirft man βNitranilin der Einwirkung der salpetrigen Säure in der vorher beschriebenen Weise, so beobachtet man fast genau dieselben Erscheinungen wie bei Darstellung der vorerwähnten Verbindung. Die sich ausscheidenden Krystalle, welche jedoch hier eine ganz bestimmte Form zeigen, sind in derselben Weise mit Leichtigkeit rein zu erhalten. Sie gaben bei der Analyse nachstehende Zahlen:

I. 0,396 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,727 Grm. C_2O_4 und 0,1154 Grm. HO.

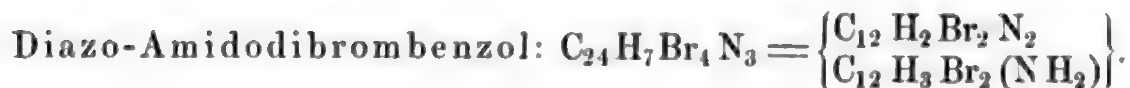
II. 0,207 Grm. lieferten 0,3819 Grm. C_2O_4 und 0,0627 Grm. HO.

III. 0,282 Grm. gaben 55,2 CC. Stickgas bei 0^0 und 760^{mm} Druck = 0,06936 Grm. Stickstoff.

Diese Resultate zeigen aufs Bestimmteste die Isomerie dieser Verbindung mit der vorher beschriebenen. Ich stelle auch sie der Uebersichtlichkeit wegen den theoretisch berechneten Werthen gegenüber:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{24}	144	50,17	50,18	50,32	—
H_9	9	3,14	3,24	3,26	—
N_6	70	24,39	—	—	24,60
O_8	64	22,30	—	—	—
	287	100,00			

Das β Diazo-Amidonitrobenzol zeigt nur in wenig Punkten Verschiedenheit von der α Verbindung. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser und scheint ebenso schwer löslich in Alkohol und Aether zu sein. Auch in dem Verhalten gegen Reagentien scheinen beide Verbindungen, soweit vorläufige Versuche entscheiden konnten, übereinzustimmen. Dagegen liegt der Schmelzpunkt des β Diazo-Amidonitrobenzols bei 195,5°, also 29° niedriger, als der des α Diazo-Amidonitrobenzols. Auch in der Krystallform sind beide Verbindungen charakteristisch verschieden. Die α Verbindung krystallisirt wie angegeben in der Regel in kleinen körnigen oder moosförmigen Gebilden, während das β Diazo-Amidonitrobenzol schon bei seiner Bereitung, wenn auch in kleinen, so doch in der Regel in bestimmt ausgeprägten, rubinrothen oder rothgelben Prismen niederfällt, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether bedeutend vergrössern lassen.



Diazo-Amidodibrombenzol: $C_{24}H_7Br_4N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_2Br_2N_2 \\ C_{12}H_3Br_2(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Leitet man in eine selbst sehr verdünnte alkoholische Lösung von Dibromanilin salpetrige Säure, so erhält man das Diazo-Amidodibrombenzol als einen voluminösen hellgelben Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop in ein Haufwerk verfilzter Nadeln auflöst. Durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol werden diese vollständig rein; die zu den nachstehenden Analysen verwandten Portionen sind jedoch noch einmal aus Aether umkrystallisirt worden.

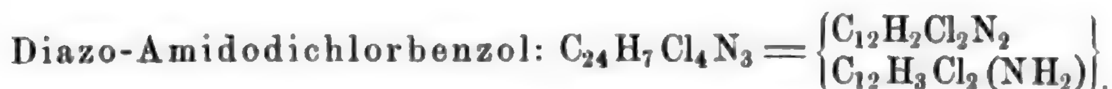
I. 0,4943 Grm. gaben 0,509 Grm. C_2O_4 und 0,0675 Grm. HO.
II. 0,363 Grm. gaben 0,373 Grm. C_2O_4 und 0,061 Grm. HO.
III. 0,241 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0,3555 Grm. AgBr.

Diese Ergebnisse stimmen mit der Formel $C_{24}H_7Br_4N_3$ genügend überein:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{24}	144	28,07	28,09	28,02	—
H_7	7	1,36	1,52	1,87	—
Br_4	320	62,38	—	—	62,77
N_3	42	8,19	—	—	—
	513	100,00			

Das Diazo-Amidodibrombenzol krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen es selbst beim Kochen sehr schwer löslich ist, in der Regel in feinen, goldgelben, verfilzten Nadeln, welche bei 167,5° C. schmelzen, sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Verpuffung zersetzen. Es zeigt grosse Neigung, in verschiedenartigen Formen zu krystallisiren. Lässt man eine alkoholische Lösung desselben langsam an der Luft eindunsten, so erhält man sehr häufig gelbbraune Körner, die einen goldgelben Bruch von strahlig-krystallinischem Gefüge zeigen. Einigemale und unter nicht genau genug fixirten Bedingungen wurde aus nicht absolut reinem Dibromanilin ein Diazo-Amidodibrombenzol gewonnen, welches beim Umkrystallisiren aus Aether in ausserordentlich schönen, gelb- oder rubinrothen, wohl ausgebildeten Prismen krystallisirte. Da diese von den gelben Nadeln so charakteristisch verschiedene Form dem Dibromanilin entsprach, welches aus Dibromisatin dargestellt worden war, so wäre ich trotz des früher über das Dibromanilin Gesagten beinahe geneigt gewesen, den Grund der Verschiedenheit in dem auf verschiedene Art dargestellten Dibromanilin zu suchen. Ich habe mich jedoch

sehr bald überzeugt, dass die schönen rothen Krystalle[1]), deren Analyse oben unter II. aufgeführt ist, sich beim weiteren Umkrystallisiren aus Aether ebenfalls in die goldgelben haarfeinen Nadeln verwandeln.



Diazo-Amidodichlorbenzol: $C_{24}H_7Cl_4N_3 = \left\{\begin{matrix} C_{12}H_2Cl_2N_2 \\ C_{12}H_3Cl_2(NH_2) \end{matrix}\right\}$.

Diese Verbindung wird genau auf dieselbe Art wie die vorher beschriebene aus Dichloranilin dargestellt. Sie gab, durch Umkrystallisiren aus Aether vollkommen gereinigt, bei der Verbrennung nachfolgende Zahlen:

0,351 Grm. lieferten 0,5555 Grm. C_2O_4 und 0,076 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{24}	144	42,98	43,15
H_7	7	2,09	2,41
Cl_4	142	42,39	—
N_3	42	12,54	—
	335	100,00	

Das Diazo-Amidodichlorbenzol krystallisirt auch in haarfeinen Nadeln, die sich jedoch von der Bromverbindung durch ihre hellschwefelgelbe Farbe unterscheiden. Es ist ebenfalls unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich selbst in heissem Alkohol und Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 126,5° C.

In ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigen das Diazo-Amidodibrombenzol und das Diazo-Amidodichlorbenzol die grösste Uebereinstimmung mit den früher beschriebenen stickstoffsubstituirten Anilinderivaten, indem sie unter denselben Bedingungen ganz entsprechende Zersetzungsproducte liefern. Auch besitzen sie noch die Fähigkeit, mit salpetersaurem Silber Niederschläge zu bilden, wenn auch im Uebrigen ihr basischer Charakter vollständig verschwunden ist. Sie bilden keine Platindoppelsalze mehr; sie besitzen viel eher den Charakter einer Säure, als den einer Base, da sie sich mit Leichtigkeit in alkoholischer Kalilauge zu einer gelbrothen Flüssigkeit lösen, aus der durch Zusatz von Säure die ursprüngliche Verbindung wieder unverändert ausgefällt wird. Salze von bestimmter Zusammensetzung sind nicht darstellbar. Wässerige Kalilauge wirkt nicht auf diese Körper ein.

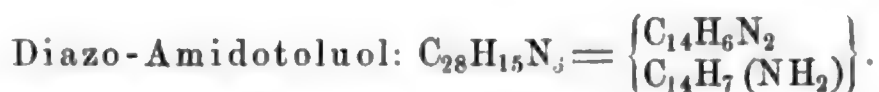
---

[1]) Ihr Schmelzpunkt wurde bei 167,5° C. gefunden, also bei derselben Temperatur, wie der der gelben Nadeln.

Aus Obigem erhellt, dass, wenn man so sagen darf, der acidirende Einfluss, welchen der Stickstoff bei seinem Eintritt für Wasserstoff in das Anilin ausübt, sich in gleichem Grade auch bei dessen Substitutionsproducten wiederholt. Ordnet man das Anilin und seine brom-, untersalpetersäure- u. s. w. haltigen Derivate nach ihren basischen Eigenschaften in eine Reihe, so entspricht in der That jedem Gliede dieser Reihe eine Diazodoppelverbindung, deren basische Eigenschaften sich um den acidirenden Werth von einem Atom Stickstoff, von den basischen Eigenschaften des betreffenden Anilinkörpers unterscheiden.

Wenn schon das dem Dibromanilin entsprechende Diazo-Amidodibrombenzol deutlich saure Eigenschaften zeigt, so war ein Körper, bei dem der säureartige Charakter vollends ausgeprägt sein musste, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tribromanilin zu erwarten. Ich habe mannichfache Versuche angestellt, um einen solchen zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg. Die salpetrige Säure übt unter keinerlei Umständen die geringste Wirkung auf Tribromanilin.

Obgleich von vornherein kaum zu bezweifeln war, dass die in dem Vorhergehenden beschriebenen, mit der Anilingruppe angestellten Versuche, bei ihrer Wiederholung mit analog zusammengesetzten Basen zu ganz entsprechenden Resultaten führen würden, so habe ich es doch nicht unterlassen, diese Analogie experimentell zu bestätigen.



Diazo-Amidotoluol: $$C_{28}H_{15}N_3 = \begin{Bmatrix} C_{14}H_6N_2 \\ C_{14}H_7\,(NH_2) \end{Bmatrix}.$$

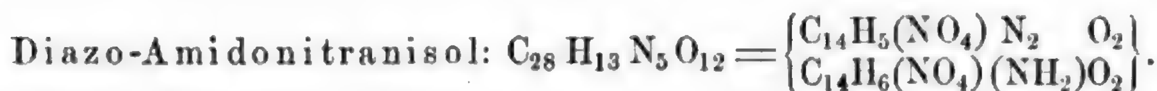
Zur Darstellung dieses Körpers löst man Toluïdin [Amidotoluol $= C_{14}H_7\,(NH_2)$] in wenig starkem Alkohol und versetzt die Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Aether. Nach kurzem Einleiten der salpetrigen Säure färbt sich die ursprünglich beinahe farblose Flüssigkeit gelb. Man prüft, ob jetzt ein Tropfen dieser Lösung beim Verdunsten gelbe Nadeln hinterlässt. Ist dieses der Fall, so unterbricht man die Operation und lässt die Alkohol-Aethermischung freiwillig verdunsten, worauf alsbald gelbe nadelförmige Krystalle erscheinen, die man mit etwas kaltem Alkohol wäscht und schliesslich noch aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse Zahlen, welche die Formel $C_{28}H_{15}N_3$ bestätigen.

0,185 Grm. gaben 0,507 Grm. C_2O_4 und 0,118 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	74,66	74,74
H_{15}	15	6,67	7,09
N_3	42	18,67	—
	225	100,00	

Das Diazo-Amidotoluol krystallisirt in gelben oder rothgelben, stark glänzenden Nadeln oder Prismen, die in ihrer Löslichkeit, sowie in jeder anderen Beziehung dem Diazo-Amidobenzol entsprechen.

Salzsaures Diazo-Amidotoluol-Platinchlorid: $C_{28}H_{15}N_3, 2\,HCl, 2\,PtCl_2$, wird in gelben, stark schillernden, dem Jodblei ähnlichen Blättchen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Diazo-Amidotoluol mit Platinchlorid vermischt. Es verzischt beim Erhitzen.


Diazo-Amidonitranisol: $C_{28}\,H_{13}\,N_5\,O_{12} = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5(NO_4)\,N_2 \quad O_2 \\ C_{14}H_6(NO_4)\,(NH_2)O_2 \end{matrix}\right\}$.

Dieser Körper fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitranisidin[1]) [Amidonitranisol = $C_{14}\,H_6\,(N\,O_4)\,(N\,H_2)\,O_2$] alsbald in kleinen gelben Krystallen nieder. Dieselben gaben mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, der Formel $C_{28}\,H_{11}\,(N\,O_4)_2\,N_3\,O_4$ entsprechende Zahlen:

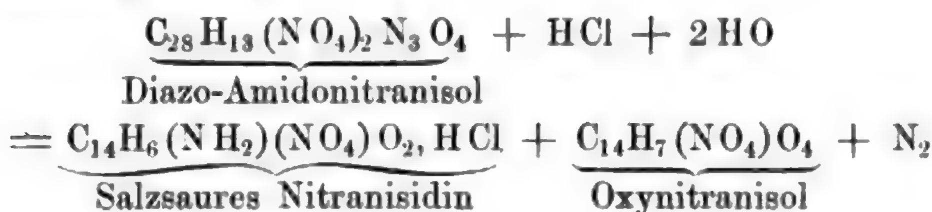
0,2235 Grm. lieferten 0,398 Grm. C_2O_4 und 0,0855 Grm. HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	168	48,41	48,57
H_{13}	13	3,75	4,25
N_5	70	20,17	—
O_{12}	96	27,67	—
	347	100,00	

Das Diazo-Amidonitranisol bildet mikroskopische gelbe Nadeln, welche unlöslich sind in Wasser und sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Aether. Trocken zeigen sie sich beim Reiben äusserst elektrisch. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einem rothbraunen Oel, welches sich später unter Verpuffung zersetzt. Das Diazo-Amidonitranisol scheint unter dem Einflusse von Reagentien ähnliche Ver-

[1]) Das Nitranisidin wurde aus Dinitranisol bereitet, welches nach Cahours' Vorschrift aus Nitranissäure dargestellt worden war.

änderungen zu erleiden, wie seine Repräsentanten aus der Anilingruppe. Kocht man es z. B. mit starker Salzsäure, so löst es sich unter Stickgasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit auf. Beim Schütteln derselben mit Aether nimmt dieser ein aromatisch riechendes Oel daraus auf, welches höchst wahrscheinlich Oxynitranisol (oxynitrophenylsaures Methyloxyd) ist, während die Salzsäure salzsaures Nitranisidin enthält. Diese Producte müssen sich nach folgender Gleichung bilden:

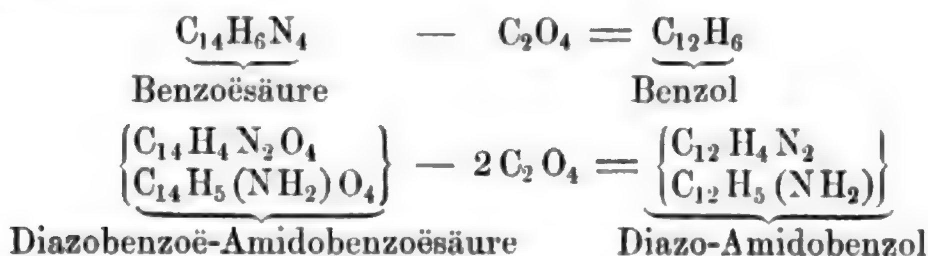


$$\underbrace{C_{28}H_{13}(NO_4)_2N_3O_4}_{\text{Diazo-Amidonitranisol}} + HCl + 2HO$$

$$= \underbrace{C_{14}H_6(NH_2)(NO_4)O_2, HCl}_{\text{Salzsaures Nitranisidin}} + \underbrace{C_{14}H_7(NO_4)O_4}_{\text{Oxynitranisol}} + N_2$$

Vergegenwärtigt man sich schliesslich noch einmal die charakteristischen Merkmale der beschriebenen Körper, so zeigt sich, dass nicht allein ihre Bildung, sondern auch ihre Eigenschaften und Zersetzungen fast in jeder Beziehung mit den betreffenden Eigenthümlichkeiten der Säurereihe correspondiren, deren best studirtes Glied die Diazo-Amidobenzoësäure ist. Solche Uebereinstimmung ist nichts mehr als naturgemäss. Alle Veränderungen, welche die Benzoësäure und ihre Homologen unter dem Einfluss von Substitutionsbedingungen erfahren, vollenden sich innerhalb der Kohlenwasserstoffe, welche mit C_2O_4 verbunden die betreffenden Säuren bilden. Nichts ist begreiflicher und viele Versuche haben es zur Genüge bewiesen, dass auch die freien Kohlenwasserstoffe unter denselben Bedingungen dieselben Umbildungen erfahren, als wo sie mit Kohlensäure verbunden als aromatische Säuren existiren.

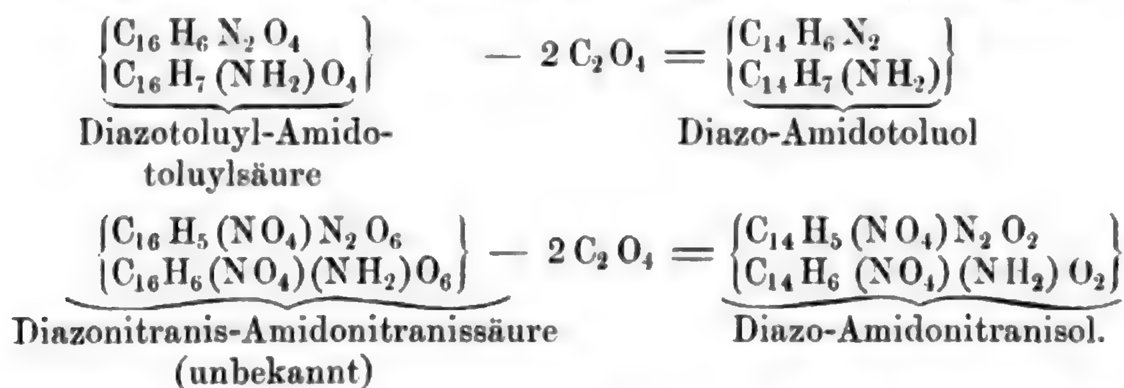
Wie aber die Benzoësäure bei der Destillation mit Baryt in Kohlensäure und Benzol, die Amidobenzoësäure in Kohlensäure und Amidobenzol zerfällt, ebenso würde sich aus Diazobenzoë-Amidobenzoësäure Diazo-Amidobenzol erhalten lassen, wenn nicht die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung jede Möglichkeit einer solchen Bildung ausschlösse:



$$\underbrace{C_{14}H_6N_4}_{\text{Benzoësäure}} - C_2O_4 = \underbrace{C_{12}H_6}_{\text{Benzol}}$$

$$\underbrace{\begin{Bmatrix} C_{14}H_4N_2O_4 \\ C_{14}H_5(NH_2)O_4 \end{Bmatrix}}_{\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure}} - 2C_2O_4 = \underbrace{\begin{Bmatrix} C_{12}H_4N_2 \\ C_{12}H_5(NH_2) \end{Bmatrix}}_{\text{Diazo-Amidobenzol}}$$

In gleicher Relation stehen die nachfolgenden Verbindungen:



$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{16}H_6N_2O_4 \\ C_{16}H_7(NH_2)O_4 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazotoluyl-Amido-toluylsäure}} - 2\,C_2O_4 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_6N_2 \\ C_{14}H_7(NH_2) \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazo-Amidotoluol}}$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{16}H_5(NO_4)N_2O_6 \\ C_{16}H_6(NO_4)(NH_2)O_6 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazonitranis-Amidonitranissäure (unbekannt)}} - 2\,C_2O_4 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_{14}H_5(NO_4)N_2O_2 \\ C_{14}H_6(NO_4)(NH_2)O_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Diazo-Amidonitranisol.}}$$

Ich habe in einer über diese Körper gegebenen vorläufigen Notiz [1]) dem beinahe leidenschaftlichen Drange vieler Chemiker: womöglich alle Körper, welche Stickstoff enthalten, vom Ammoniak abzuleiten, folgend, auch die in Rede stehenden Verbindungen auf den Ammoniaktypus bezogen. Es geschah dieses zu einer Zeit, wo ich über ihre Zersetzungen noch wenig unterrichtet war. Wollte man jetzt, nach den vorliegenden Beobachtungen, das Diazo-Amidobenzol z. B. noch als ein Diamin mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ N''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$ ansprechen, so würde man bei der Erklärung seiner Zersetzungserscheinungen in dieselben Ungereimtheiten verfallen, als wenn man die Diazobenzoë-Amidobenzoësäure nach der rationellen Formel: $\left.\begin{matrix} [(C_{14}H_4O_2)_2''HN''']\overset{\text{VIII}}{N_2} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ zusammengesetzt betrachten wollte.

Obige Versuche wurden zum Theil im Laboratorium des Herrn Prof. Hofmann zu London, zum Theil im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe zu Marburg ausgeführt. Ich fühle mich beiden Herren für die Benutzung dieser Anstalten zu grösstem Danke verpflichtet.

[1]) Annalen der Chemie, Supplementbd. Bd. I, S. 100.

XXIX.

Ueber die chemische Constitution und künstliche Bildung des Taurins;

von Hermann Kolbe.

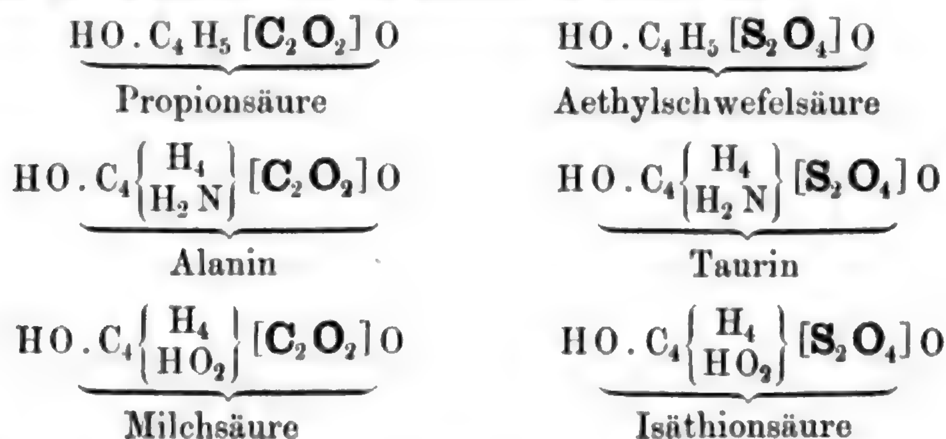
(Annalen der Chemie, Bd. 122, S. 33; 1862.)

Vor mehren Jahren hat Strecker[1]) die interessante Beobachtung gemacht, dass isäthionsaures Ammoniak beim Erhitzen auf 210° C. unter Verlust von Wasser Taurin erzeugt. Durch diese Entdeckung, wie auch durch die unlängst von Gibbs[2]) gemachte Erfahrung, dass Taurin durch Behandlung mit salpetriger Säure wieder in Isäthionsäure übergeht, ist das Vorhandensein naher Beziehungen zwischen dem Taurin und der Isäthionsäure ausser Zweifel gestellt, aber es ist damit die Frage nach der chemischen Constitution des Taurins, womit die andere nach der Constitution der Isäthionsäure genau zusammenhängt, noch nicht beantwortet. Dass das Taurin nicht das Amid der Isäthionsäure ist, darüber beseitigt allein schon sein Verhalten gegen Kalihydrat, welches daraus erst beim Schmelzen unter totaler Zerstörung Ammoniak entbindet, jeden Zweifel.

Ich glaube zu jener Frage den Schlüssel gefunden zu haben durch die experimentelle Bestätigung der in einer vorläufigen Notiz[3]) über diesen Gegenstand bereits ausgesprochenen Vermuthung, dass das Taurin zu der Isäthionsäure in derselben Beziehung steht, wie das Alanin zur Milchsäure. In dem nämlichen Sinne, wie ich die beiden letzten Körper als Derivate der Aethylkohlensäure (Propionsäure), nämlich das Alanin als Amidoäthylkohlensäure, und die Milchsäure als Oxyäthylkohlensäure betrachte, halte ich das Taurin und die Isäthionsäure für Abkömmlinge der Aethylschwefelsäure. Das

[1]) Annalen der Chemie, Bd. XCI, S. 101. — [2]) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1858, S. 550. — [3]) Annalen der Chemie, Bd. CXII, S. 241.

Taurin ist Amidoäthylschwefelsäure, die Isäthionsäure Oxyäthylschwefelsäure, wie folgende Formeln symbolisch ausdrücken:



Man wird gegen die Annahme, dass das Taurin und Alanin mit einander so nahe verwandt seien, einwenden, dass jenem die dem Glycocol, Alanin, Leucin, der Asparaginsäure, Amidobenzoësäure, und überhaupt den bekannten Amidosäuren charakteristische Eigenschaft fehle, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen. Indess abgesehen davon, dass die organischen Derivate der Schwefelsäure in manchen Punkten nicht unerheblich von den entsprechenden Abkömmlingen der Kohlensäure abweichen [1]), verdient, wie mir scheint, bei der vorliegenden Frage noch folgende Erwägung besondere Berücksichtigung.

Es ist a priori anzunehmen, dass die sauren Eigenschaften der Aethylschwefelsäure mit dem Eintritt von Amid in das Aethyl in gleichem Maasse abgeschwächt werden, wie bei dem in derselben Weise von der Aethylkohlensäure (Propionsäure) abstammenden Alanin. Da jedoch die Aethylschwefelsäure eine stärkere Säure ist, als die Propionsäure, so kann es nicht auffallen, dass der amidirten Aethylschwefelsäure die schwach basischen Eigenschaften der amidirten Propionsäure fehlen; dagegen würde man bei jener saure Eigenschaften zu erwarten haben, die freilich bislang am Taurin ebenfalls nicht wahrgenommen sind. Ich habe, von diesen Erwägungen geleitet, mit reinem aus Ochsengalle gewonnenen Taurin mehrere Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheile.

---

[1]) Die der Essigsäure entsprechende Methylschwefelsäure giebt u. A. beim Erhitzen mit Natronkalk kein Grubengas, die der Benzoësäure correspondirende Benzylschwefelsäure kein Benzol. Weitere Belege liefern die unlängst von Dr. Vogt S. 251 ff. und von Dr. Kalle S. 260 ff. mitgetheilten Beobachtungen. — Dahin gehört auch die Erfahrung, dass die Chloride der organischen Schwefelsäuren durch Wasser viel weniger leicht zersetzt werden, als die Chloride der organischen Derivate der Kohlensäure.

Taurin, in rauchender Salzsäure oder in starker Salpetersäure gelöst, krystallisirt beim Verdunsten der Lösungen unverändert aus. Auch nimmt es in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas weder beim Erwärmen noch bei gewöhnlicher Temperatur an Gewicht zu. — Um zu erfahren, ob das Taurin gleich dem Alanin fähig sei, mit Salzen krystallinische Verbindungen einzugehen, habe ich concentrirte wässerige Lösungen äquivalenter Mengen Taurin und Chlorkalium gemischt und zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Zuerst krystallisirt reines Taurin und später Chlorkalium aus. Auch mit Platinchlorid geht die salzsaure Lösung des Taurins keine Verbindung ein. Auf Zusatz von Alkohol fällt reines Taurin nieder.

Fehlen demnach dem Taurin die basischen Eigenschaften anderer Amidosäuren ganz, so geht ihm doch keineswegs die Fähigkeit ab, sich mit Basen zu verbinden. Ist es mir auch nicht gelungen, Taurinsalze in fester Form darzustellen, so beweisen doch nachstehende Versuche, dass es solche bildet.

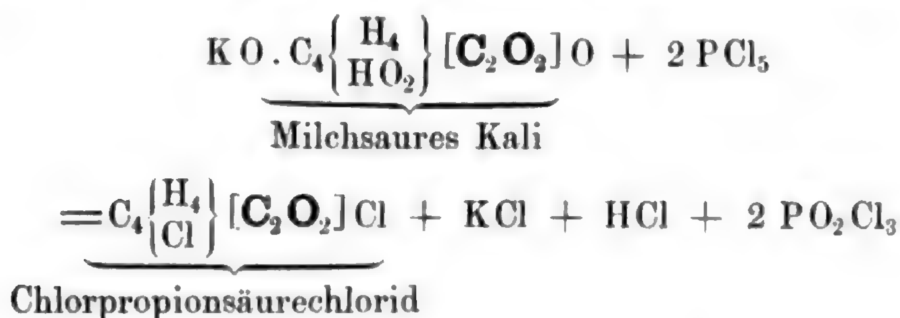
Eine gesättigte wässerige Taurinlösung, in welcher absoluter Alkohol sofort einen copiösen Niederschlag hervorbringt, wird durch eine absolut-alkoholische Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt, selbst nicht getrübt. Erst nachdem beim Stehen an der Luft das Ammoniak verdunstet ist, scheidet sich Taurin in schönen Krystallen ab. Auch eine freies Kali enthaltende concentrirte wässerige Taurinlösung wird durch absoluten Alkohol nicht gefällt, welches Verhalten sich mit Erfolg benutzen lässt, um Taurin von anderen in Alkohol unlöslichen Verbindungen zu trennen. Kohlensäuregas fällt daraus das Taurin unverändert wieder aus.

Bleioxydhydrat wird von heisser wässeriger Taurinlösung in sehr beträchtlicher Menge aufgenommen. Die klar filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nur wenig. Beim Stehen an der Luft scheidet sich daraus eine reichliche Menge kohlensaures Bleioxyd aus. Kohlensaures Bleioxyd wird vom Taurin auch beim Sieden der wässerigen Lösung nicht zersetzt.

Wie man sieht, ist das Taurin keineswegs ein vollkommen indifferenter Körper, wofür es bislang galt, es ist vielmehr eine schwache Säure, und sind in ihm die sauren Eigenschaften der primären Aethylschwefelsäure durch den Eintritt von Amid für Wasserstoff fast ebenso zurückgedrängt, wie umgekehrt beim Trichloranilin die basischen Eigenschaften des Anilins sich ganz verloren haben.

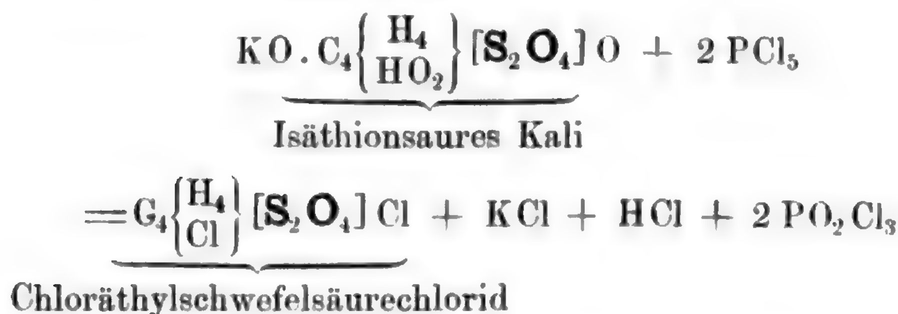
Für die Auffassung des Taurins als Amidoäthylschwefelsäure spricht dann ausserdem noch seine der Entstehung des Alanins aus Milchsäure analoge Bildung aus Isäthionsäure.

Chloräthylschwefelsäurechlorid und Chloräthylschwefelsäure. — Wenn obiger Voraussetzung gemäss die Isäthionsäure der Milchsäure analog constituirt ist, so darf man erwarten, dass sie durch Fünffach-Chlorphosphor die gleiche Verwandlung erfährt, wie diese, und dass das Chlorid der Chloräthylschwefelsäure resultirt:



$$\underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Milchsaures Kali}} + 2\,PCl_5$$

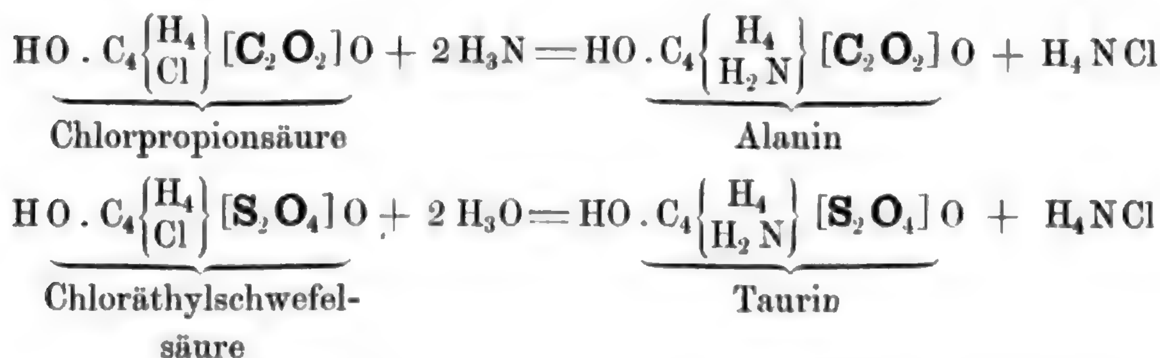
$$=\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]Cl}_{\text{Chlorpropionsäurechlorid}} + KCl + HCl + 2\,PO_2Cl_3$$



$$\underbrace{KO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{Isäthionsaures Kali}} + 2\,PCl_5$$

$$=\underbrace{C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]Cl}_{\text{Chloräthylschwefelsäurechlorid}} + KCl + HCl + 2\,PO_2Cl_3$$

Weiter steht zu vermuthen, dass die Chloräthylschwefelsäure, welche sich voraussichtlich aus jenem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erzeugt, bei geeigneter Behandlung mit Ammoniak Taurin liefert, gleich wie die analog constiuirte Chlorpropionsäure damit in Alanin übergeht:



$$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Chlorpropionsäure}} + 2\,H_3N = \underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Alanin}} + H_4NCl$$

$$\underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{Chloräthylschwefelsäure}} + 2\,H_3O = \underbrace{HO.C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}[S_2O_4]O}_{\text{Taurin}} + H_4NCl$$

Diese Voraussetzungen haben durch nachstehend beschriebene Versuche vollste Bestätigung gefunden.

Zur Darstellung des Chloräthylschwefelsäurechlorids habe ich 60 Grm. (1 Atom) bei 100° C. getrocknetes, fein gepulvertes isäthionsaures Kali mit 150 Grm. (2 Atomen) pulverigem Fünffach-Chlorphosphor in einer geräumigen tubulirten Retorte überschüttet, und darin mit einem knieförmig gebogenen Glasstab möglichst gut gemengt. Die Mischung beginnt nach einiger Zeit sich zu erwärmen,

sie wird dabei flüssig und geräth zuletzt unter reichlicher Ausgabe von Salzsäuredämpfen ins Kochen, wobei zugleich eine grosse Menge Phosphoroxychlorid in die Vorlage übergeht. Wenn diese heftige Reaction vorüber ist, wird der Retorteninhalt gelinde erhitzt. Zuerst destillirt dann fast reines Phosphoroxychlorid ab; später bei verstärktem Feuer geht ein viel schwerer flüchtiges ölartiges Liquidum von stark reizendem Geruch in ziemlich beträchtlicher Menge über, welches grösstentheils aus Chloräthylschwefelsäurechlorid besteht. In der Retorte bleibt schliesslich eine schwärzliche trockene Salzmasse zurück.

Das bei etwa 200° C. siedende Chloräthylschwefelsäurechlorid lässt sich durch fractionirte Destillation leicht und vollständig von noch beigemischtem Phosphoroxychlorid trennen; doch ist es mir nicht gelungen, die Verbindung chemisch rein darzustellen, weil sich mit ihr zugleich, wie es scheint, noch Isäthionsäurechlorid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]\,Cl$ erzeugt von nicht sehr abweichender Siedetemperatur. Eine ganz ähnliche Erfahrung habe ich schon früher in Gemeinschaft mit Lautemann (s. S. 171) bei der Destillation von Salicylsäure oder salicylsaurem Natron mit Fünffach-Chlorphosphor gemacht, wo sich neben Chlorsalylsäurechlorid stets mehr oder weniger Salicylsäurechlorid bildet.

Was bei jener Rectification bei 200° C., wo die Siedetemperatur einigermaassen stationär bleibt, übergeht, ist ein fast farbloses, an der Luft nicht rauchendes, schweres, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von intensivem, lange haftendem, an ätherisches Senföl stark erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,6265 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,346 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser, entsprechend 15,0 Proc. Kohlenstoff und 2,6 Proc. Wasserstoff.

0,5055 Grm., in Dampfform über glühenden Aetzkalk geleitet, gaben 0,7325 Grm. Chlorsilber und 0,038 Grm. metallisches Silber = 38,3 Proc. Chlor.

0,604 Grm., über glühendes kohlensaures Natron geleitet, welches zuletzt im Sauerstoffstrom erhitzt wurde, lieferten 0,905 Grm. schwefelsauren Baryt, 20,5 Proc. Schwefel entsprechend.

Die Formel: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]\,Cl$ verlangt:

	berechnet		gefunden
C_4	24	14,7	15,0
H_4	4	2,5	2,6
S_2	32	19,6	20,5
O_4	32	19,6	—
Cl_2	71	43,6	38,3
	163	100,0	

Der etwas zu hohe Kohlenstoff- und Schwefelgehalt, den die Analysen ergeben haben, und andererseits der viel zu geringe Chlorgehalt (ein bei einer anderen Darstellung gewonnenes Product enthielt 39,2 Proc. Chlor) unterstützen obige Vermuthung, dass die analysirte Verbindung eine kleine Menge Isäthionsäurechlorid beigemengt enthielt.

Das Chloräthylschwefelsäurechlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser äusserst langsam zersetzt. Ein Tropfen davon, mit viel Wasser übergossen, war nach 8 Tagen noch nicht vollständig verschwunden. Beim Erhitzen mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. geht es ziemlich leicht in Lösung und zerlegt sich damit in Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure, wobei sein Geruch verschwindet. Es löst sich leicht in Kalilauge, mit starker Erhitzung auch in wässerigem Ammoniak unter reichlicher Bildung von Salmiak. Taurin entsteht hierbei nicht, vielleicht das Amid der Amidoäthylschwefelsäure.

Die Löung des Chloräthylschwefelsäurechlorids in absolutem Alkohol, auch wenn man sie in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt hat, scheidet auf Zusatz von Wasser kein chloräthylschwefelsaures Aethyloxyd aus.

Wird die stark saure Lösung, welche man durch mehrtägiges Erhitzen jenes Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhält, durch Abdampfen erst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade von der beigemengten Salzsäure völlig befreit, so behält man eine dickliche saure Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Chloräthylschwefelsäure besteht. Diese Säure bildet mit Bleioxyd, Silberoxyd und anderen Basen krystallisirbare Salze. Ich habe das leicht und schön krystallisirende Silbersalz benutzt, um die reine Säure darzustellen.

Die mit nicht zu viel Wasser verdünnte Lösung der rohen Säure löst kohlensaures Silberoxyd unter Aufbrausen auf. Nachdem sie eine Zeitlang mit einem kleinen Ueberschuss davon ohne Erwärmen unter häufigem Umschütteln behandelt ist, wird die klar filtrirte, gegen Licht und besonders gegen Wärme sehr empfindliche Salzlö-

sung im Vacuum über Schwefelsäure bei Abschluss des Lichtes bis nahe zur Trockne gebracht. Die von der Mutterlauge befreite und mit wenig kaltem Wasser abgewaschene Krystallmasse wird gut zerkeinert und in der Kälte aufs Neue in möglichst wenig Wasser gelöst. Aus dieser klar filtrirten Lösung krystallisirt bei abermaligem Verdunsten im Vacuum das chloräthylschwefelsaure Silberoxyd rein in grossen klaren rhombischen Prismen aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration noch mehr davon. Die Analyse gab folgende Zahlen:

1,256 Grm. Kupferoxyd verbrannt gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,182 Grm. Wasser = 9,5 Proc. Kohlenstoff und 1,6 Proc. Wasserstoff.

1,015 Grm. mit kohlensaurem Natron im Sauerstoffstrom geglüht gaben 0,987 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,3 Proc. Schwefel.

1,257 Grm. mit Salzsäure gefällt gaben 0,703 Grm. Chlorsilber und 0,013 Grm. metall. Silber = 43,1 Proc. Silber.

Die Formel $AgO . C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}[S_2O_4]\,O$ verlangt:

	berechnet		gefunden
C_4	24,0	9,5	9,5
H_4	4,0	1,6	1,6
Cl	35,5	14,1	—
S_2	32,0	12,7	13,3
O_6	48,0	19,1	—
Ag	108,0	43,0	43,1
	251,5	100,0	

Die wässerige Lösung dieses Salzes erfährt in der Wärme, besonders beim Kochen, rasch eine Zerlegung unter Ausscheidung von Chlorsilber, wobei ohne Zweifel Isäthionsäure regenerirt wird; doch bleibt die Zersetzung selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade immer unvollständig.

Die durch Fällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässerige Chloräthylschwefelsäure reagirt stark sauer; sie verträgt Siedhitze ohne sich zu verändern. Durch Eindampfen, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, krystallisirt sie. Die Krystalle sind ausserordentlich zerfliesslich und bei mässiger Wärme sehr leicht schmelzbar.

Die Salze der Chloräthylschwefelsäure werden durch Kochen mit freiem Alkali leicht und wie es scheint vollständig zerlegt in Chlormetall und muthmaasslich isäthionsaures Salz. Auch kohlensaures Kali bewirkt bei Siedhitze die gleiche Zersetzung.

Die Versuche, das Chlor der Chloräthylschwefelsäure gegen

Wasserstoff zu vertauschen, haben zum Theil negative Resultate gegeben. Die freie wässerige Säure lässt sich mit Zink kochen, wobei reichliche Wasserstoffentwickelung statthat, ohne dass eine Spur von Salzsäure entsteht. Zusatz von Schwefelsäure verstärkt die Gasentwickelung, doch vermag auch in diesem Falle der Wasserstoff der Säure kein Chlor zu entziehen. Auch der durch einen kräftigen galvanischen Strom elektrolytisch entbundene Wasserstoff bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkplatten als Elektroden bewirkt in saurer Lösung keine Zersetzung. Sehr leicht dagegen erfolgt die Substituirung des Chlors durch Elektrolyse einer schwach alkalischen Lösung von chloräthylschwefelsaurem Kali oder Natron, sowie auch bei Behandlung dieser Salze mit Natriumamalgam in der Kälte.

Die Chloräthylschwefelsäure zeigt in diesem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit der homologen Chlormethylschwefelsäure, derjenigen Säure, welche ich im Jahre 1845 aus der Trichlormethylschwefelsäure gewann und damals Chlorelaylunterschwefelsäure[1]) nannte.

Taurin. — Wie schon oben S. 352 erwähnt ist, wird die Chloräthylschwefelsäure durch Behandlung mit Ammoniak in Taurin übergeführt. Diese Umwandlung geschieht leicht auf folgende Weise. Trocknes chloräthylschwefelsaures Silberoxyd wird in einer starken Glasröhre mit viel überschüssigem möglichst starkem wässerigem [2]) Ammoniak eingeschmolzen, und die bei dem Umschütteln sofort entstehende klare Salzlösung mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Dieselbe bleibt ungetrübt, setzt aber beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine reichliche Menge von Chlorsilber ab. Der trockne Rückstand löst sich mit Hinterlassung des Chlorsilbers in Wasser auf; diese Lösung enthält nur noch sehr wenig Silber, welches man am besten gleich beim Auflösen des Rückstandes durch Zusatz von ein paar Tropfen Salzäure entfernt.

Die klar filtrirte schwach saure Flüssigkeit wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit starkem Alkohol gemischt, worauf eine reichliche Ausscheidung von Taurin erfolgt. Dieser krystallinische Niederschlag enthält ausser dem Taurin immer noch bald mehr bald weniger von einer anderen Substanz beigemengt, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser den schönen Taurinkrystallen sich in weissen undurchsichtigen Krystallwärzchen beimengt, und welche beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak ausgiebt. Ich vermuthe, dass

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LIV, S. 168 ff. — [2]) Alkoholische Ammoniaklösung erzeugt damit kein Taurin, sondern eine andere krystallinische Verbindung, welche ich bislang nicht näher untersucht habe.

diese Substanz das Amid des Taurins: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}[S_2O_4]\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$ ist, und ausserdem noch Isäthionsäureamid: $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}[S_2O_4]\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$ beigemischt enthält.

Um diese Beimengung zu beseitigen, habe ich das durch Alkohol gefällte unreine Taurin (bei einer anderen Darstellung gleich die rohe, vom Chlorsilber nach Zusatz von etwas Salzsäure abfiltrirte Taurinlösung) mit Kalilauge, so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war, und darauf die stark eingeengte alkalische Flüssigkeit mit etwa dem zwanzigfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt, welcher, wie oben bemerkt, Taurin in alkalischer Lösung nicht fällt. Die klar abfiltrirte, nach Verdünnung mit Wasser eingedampfte, darauf mit etwas Salzsäure schwach angesäuerte und durch weiteres Abdampfen auf ein kleines Volumen gebrachte Flüssigkeit setzt auf Zusatz von viel starkem Alkohol fast reines, nur noch mit etwas Chlorkalium untermischtes Taurin als copiösen krystallinischen Niederschlag ab. Noch zweckmässiger vielleicht fällt man das Taurin aus jener alkalischen Alkohollösung durch Einleiten von Kohlensäure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es schliesslich in harten grossen Krystallen vollkommen rein.

Ich habe später gefunden, dass man zur Darstellung des Taurins statt des chloräthylschwefelsauren Silberoxyds gleich die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhaltene rohe Chloräthylschwefelsäure benutzen kann, indem man sie nach dem Verdampfen der beigemischten Salzsäure genau mit Ammoniak neutralisirt, und das im Wasserbade zur Trockne gebrachte Ammoniaksalz mit überschüssiger gesättigter wässeriger Ammoniakflüssigkeit in einem hermetisch verschlossenen Gefässe anhaltend auf 100° C. erhitzt. Um den die spätere Krystallisation des gebildeten Taurins störenden Salmiak, welcher sich in reichlicher Menge gebildet hat, zu entfernen, kocht man die Salzlösung, nachdem das freie Ammoniak verjagt ist, mit Bleioxydhydrat, bis auf neuen Zusatz davon kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist. Die vom basischen Chlorblei abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Lösung setzt nach dem Eindampfen eine reichliche Menge Taurinkrystalle ab, aber auch noch, und sogar in höherem Grade wie bei obiger Darstellung aus dem Silbersalz, mit anderen Substanzen verunreinigt, wovon man es, wie vorhin angegeben, durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. befreit.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Taurin stimmt in allen Punkten mit dem aus Ochsengalle gewonnenen Taurin überein, wovon ich mich durch sorgfältige vergleichende Versuche überzeugt habe.

Die Analyse jenes künstlich dargestellten Taurins gab folgende Zahlen:

0,3835 Grm. mit Kupferoxyd, vorgelegtem chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt gaben 0,2715 Grm. Kohlensäure und 0,199 Grm. Wasser = 19,3 Proc. Kohlenstoff und 5,7 Proc. Wasserstoff.

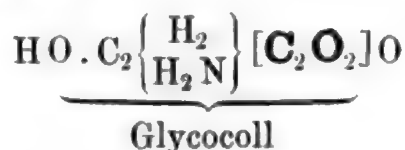
0,3955 Grm. mit kohlensaurem Natron im Sauerstoffstrome geglüht gaben 0,743 Grm. schwefelsauren Baryt = 25,8 Proc. Schwefel.

Die Formel $HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [\mathbf{S_2 O_4}] O$ verlangt:

	berechnet		gefunden
C_4	24	19,2	19,3
H_7	7	5,6	5,7
N	14	11,2	—
S_2	32	25,6	25,8
O_6	48	38,4	—
	125	100,0	

Das Glycocoll: $C_4 H_5 N O_4$ und Taurin: $C_4 H_7 N S_2 O_6$, welche in der Galle mit der Cholalsäure ohne Zweifel in gleicher Verbindungsweise vorkommen, wie in der Hippursäure des Harns das Glycocoll mit Benzoësäure vereinigt ist, erscheinen bei Vergleichung jener empirischen Formeln als sehr heterogene Körper; und doch sind beide, wie schon die obige einfache Bildungsweise des Taurins beweist, mit einander ganz nahe verwandt.

Fasst man das Glycocoll als Amidoessigsäure, d. h. als Kohlensäure auf, deren eines extraradicale Sauerstoffatom durch Amidomethyl vertreten ist, so muss das Taurin als gleiches Derivat der Schwefelsäure betrachtet werden, bloss mit dem Unterschiede, dass statt des Amidomethyls das Amidoäthyl eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome ergänzt, wie folgende rationelle Formeln aussprechen:

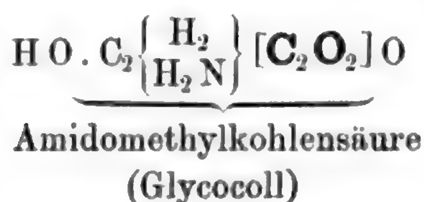


$$\underbrace{HO . C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [\mathbf{C_2 O_2}] O}_{\text{Glycocoll}} \qquad \underbrace{HO . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2 N \end{matrix} \right\} [\mathbf{S_2 O_4}] O}_{\text{Taurin}}$$

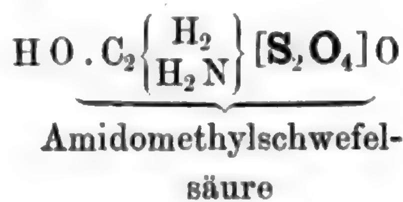


Da bekanntlich ausser dem Glycocoll noch andere gleich con-

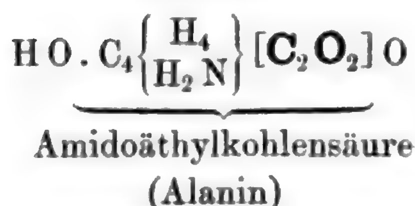
stituirte homologe Derivate der fetten Säuren, besonders das Leucin (die Amidocapronsäure) im Thierkörper vielfach verbreitet vorkommen, so gewinnt, zumal bei Berücksichtigung der Erfahrung, dass das Taurin in den Verbindungen der Galle ganz ähnlich functionirt, wie das Glycocoll, die Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit, dass im Thierkörper ausser dem Taurin auch andere, demselben homologe und gleich constituirte Derivate der Schwefelsäure vorhanden sind, namentlich die dem Glycocoll direct correspondirende Amidomethylschwefelsäure, und die dem Leucin parallel laufende Amidoamylschwefelsäure, welche letztere vielleicht einen Bestandtheil der schwefelreichen Hornsubstanz, der Haare u. s. w. ausmacht.



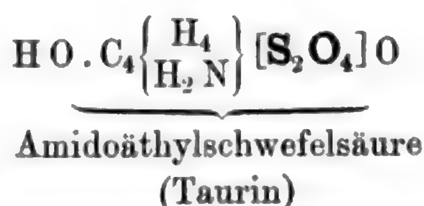
Amidomethylkohlensäure (Glycocoll)



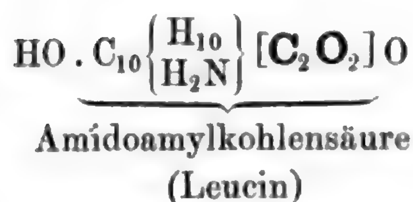
Amidomethylschwefelsäure



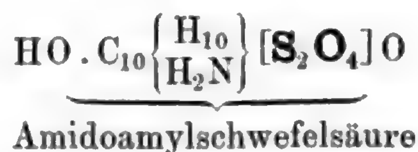
Amidoäthylkohlensäure (Alanin)



Amidoäthylschwefelsäure (Taurin)



Amidoamylkohlensäure (Leucin)



Amidoamylschwefelsäure

Ich halte es für keine undankbare Aufgabe, nach jenen beiden und anderen dem Taurin homologen Verbindungen in dem Thierkörper zu suchen, namentlich die schwefelreicheren Secrete desselben darauf zu prüfen. Auch dürfte es nach dem Vorgange der vorstehend beschriebenen Bildungsweise des Taurins nicht schwer sein, dieselben künstlich darzustellen.

Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die der Chloräthylschwefelsäure so sehr ähnliche Chlormethylschwefelsäure durch Behandlung von Ammoniak in Amidomethylschwefelsäure zu verwandeln, von welcher sich erwarten lässt, dass sie dem Taurin sehr gleicht.

XXX.

Ueber Sarkosin;

von J. Volhard.

(Annalen der Chemie, Bd. 123, S. 261; 1862.)

Es ist bekannt [1]), dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlor- oder Bromessigsäure Glycocoll entsteht. Substituirt man in dieser Reaction dem Ammoniak Methylamin, so erhält man eine Amidoverbindung, welche mit dem von Liebig [2]) aus dem Kreatin dargestellten Sarkosin identisch ist.

Chloressigsaures Aethyloxyd löst sich unter starker Erwärmung in einer concentrirten wässerigen Lösung von Methylamin. Wird diese Lösung, die viel überschüssiges Methylamin enthalten muss, in zugeschmolzener Röhre auf 120 bis 130° erhitzt, so ist alles Chlor der Chloressigsäure in salzsaures Methylamin übergeführt. Nach dem Abdestilliren des freien Methylamins wurde die stark gelb gefärbte Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt und so lange in heftigem Sieden erhalten, unter zeitweiser Erneuerung des verdampften Wassers, bis kein Geruch nach Methylamin mehr bemerkbar war. Der Baryt wurde sodann durch Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft. Der dunkelbraune Syrup gesteht beim Erkalten zu einer Masse von Krystallnadeln, welche von einer braunen schmierigen Flüssigkeit durchdrungen ist. Man breitet die ganze Masse zwischen dicken Lagen von Fliesspapier aus und presst sie stark. Nach ein bis zwei Tagen hat sich der unkrystallinische Theil ins Papier gezogen und eine fast farblose körnige Krystallmasse zurückgelassen, aus der man durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reines salzsaures Sarkosin erhält.

Zur Darstellung der freien Basis löst man das salzsaure Salz in Wasser, zersetzt mit kohlensaurem Silber, filtrirt, kocht das Filtrat mit Thierkohle, welche etwas aufgelöstes Silber entfernt, und dampft im Wasserbade zum Syrup ein. Dieser Syrup scheidet einige Tage

---

[1]) Perkin und Duppa, Annalen der Chemie, Bd. CVIII, S. 112; Cahours, daselbst Bd. CVII, S. 148. — [2]) Daselbst Bd. LXII, S. 310.

lang Krystalle von Sarkosin ab, bis er zuletzt durch freiwillige Verdunstung völlig erstarrt.

Die Krystalle sind farblose durchsichtige rhombische Säulen, von schwach süsslichem Geschmack, äusserst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; bei 100° getrocknet verändern sie ihr Aussehen nicht; in wenig höherer Temperatur schmelzen und sublimiren sie unzersetzt.

0,3677 Grm. der bei 100° C. getrockneten Krystalle gaben durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,5431 Grm. Kohlensäure und 0,2680 Grm. Wasser.

Für $C_3H_7NO_2$[1]		berechnet	gefunden
	C	40,45	40,27
	H	7,86	8,07

Bringt man einen der Krystalle in eine kalt gesättigte Lösung von Sublimat, so löst er sich rasch auf und nach einigen Minuten sieht man die Flüssigkeit von einer Masse feiner durchsichtiger Nadeln durchzogen.

Das salzsaure Sarkosin, dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt aus kochendem Alkohol in glänzenden durchsichtigen Nadeln.

0,4583 Grm. des bei 100° getrockneten salzsauren Salzes lieferten durch Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4928 Grm. Kohlensäure und 0,2808 Grm. Wasser.

Für $C_3H_7NO_2, HCl$		berechnet	gefunden
	C	28,67	29,32
	H	6,37	6,80

Mit Platinchlorid bildet dasselbe ein prachtvolles Doppelsalz. Ich kann der von Liebig[2]) gegebenen Beschreibung des Sarkosinplatinchlorids weder ein Wort zusetzen, noch eins wegstreichen.

„Vermischt man eine Auflösung von salzsaurem Sarkosin mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Ueberlässt man diese Mischung dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich sehr bald breit gedrückte Octaëder von honiggelber Farbe, die oft $^1/_2$ Zoll breite Flächen zeigen, welche treppenförmig aufeinander sitzen. Mit einer Mischung von Alkohol und Aether lässt sich das überschüssige Platinchlorid leicht hinwegnehmen und die Krystalle können in dieser Weise ganz rein erhalten werden."

Ich erhielt auf einem Uhrglas einen Krystall, dessen Flächen $^1/_3$ Zoll breit waren.

---

[1]) C = 12, H = 1, O = 16. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. LXII, S. 313.

Liebig stellt für das Sarkosinplatinchlorid die Formel auf: $C_3H_7NO_2$, HCl, $PtCl_2 + H_2O$.

I. 0,5156 Grm. des lufttrockenen Platinsalzes verloren bei 100° 0,0308 Grm. = 5,9 Proc.

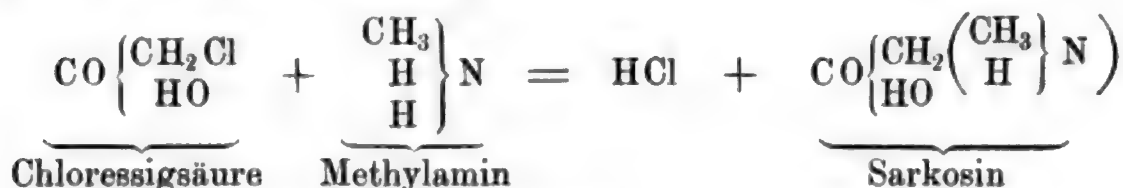
II. 0,5219 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0325 Grm. = 6,2 Proc., und hinterliessen nach dem Glühen 0,1662 Grm. Platin = 31,44 Proc.

Nach obiger Formel

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
H_2O	5,70	5,9	6,2
Pt	31,51	—	31,44

Hiernach ist ausser Zweifel gestellt, dass der von mir erhaltene Körper einerlei ist mit Sarkosin.

Bildung und Constitution des Sarkosins lassen sich ausdrücken durch die folgende Gleichung:

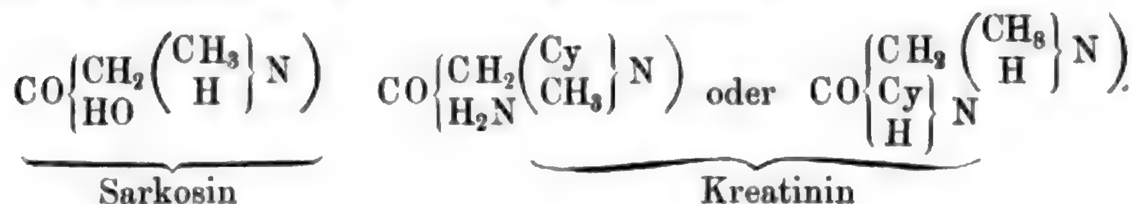


d. h. Sarkosin ist Methylamidoessigsäure.

Eine nähere Beschreibung der Verbindungen und Zersetzungen des Sarkosins werde ich in Kürze folgen lassen.

Das Sarkosin entsteht aus dem Kreatin unter Austritt von Harnstoff. Kreatin geht durch einfache Abgabe von Wasser leicht über in Kreatinin, wie umgekehrt Kreatinin leicht Wasser aufnimmt, um sich in Kreatin zu verwandeln.

Die Beziehungen zwischen Sarkosin und Kreatinin finden einen einfachen Ausdruck in folgenden Formeln für Kreatinin, die ohne weitere Erläuterung verständlich sein werden:



Der experimentellen Ausführung dieser Formeln, d. h. der künstlichen Darstellung des Kreatins und Kreatinins scheinen mir unübersteigliche Hindernisse nicht im Wege zu stehen. Ich hoffe auch hierüber bald Näheres mittheilen zu können.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe zu Marburg ausgeführt.

XXXI.

Beiträge zur Kenntniss der Darmgase;

von Dr. Emil Ruge aus Kopenhagen.

(Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. XLIV, S. 739; 1862.)[1]

Die Untersuchung der bei der Verdauung in den verschiedenen Abtheilungen des Darmcanales auftretenden Gase verspricht manche werthvolle Aufschlüsse und Anhaltspunkte zur Lösung der schon vielfach erörterten, aber noch immer nicht erledigten Frage zu geben, wie der im Verdauungsschlauch stattfindende chemische Process verläuft und zu deuten ist. Dieselbe hat für diese und verwandte Fragen eine ähnliche Bedeutung, wie Bunsen's Analysen der Gichtgase für den rationellen Hochofenbetrieb von Wichtigkeit gewesen sind. Zwar liegen von Darmgasen schon mehrere Analysen vor, von denen ich hier nur die von Magendie und Chevreul[2]) (bei Hingerichteten gesammelt), die von Chevillot[3]) bei an Typhus gestorbenen Individuen und Marchand's[4]) Analysen abgegangener Flatus erwähne, aber abgesehen davon, dass dieselben in Betreff der Genauigkeit wohl kaum unseren heutigen Ansprüchen genügen, so sind auch die untersuchten Gase in den beiden ersten Fällen nicht dem lebenden Körper, sondern Leichen entnommen, und es hatte

---

[1]) Mehrere in der Originalabhandlung befindliche Druckfehler sind hier verbessert. Wo namentlich die Zahlen der Originalabhandlung von denen dieses Abdruckes abweichen, sind die dieses letzteren als die richtigen anzusehen. *H. K.*

[2]) Dr. Ruge, ein eben so fleissiger und talentvoller Chemiker, wie um seiner persönlichen Liebenswürdigkeit willen allgemein geschätzt, ist im October v. J. nach kurzem Krankenlager in Kopenhagen, von seinen zahlreichen Freunden tief betrauert, gestorben. *H. K.* (1865.)

[3]) Lehmann's Zoochemie, S. 96. — Journal de Chim. med. —

[4]) Journal für praktische Chemie, Bd. XLIV, S. 10.

daher ihre Zusammensetzung voraussichtlich schon nicht unerhebliche Veränderungen erlitten.

In Folge einer Aufforderung des Herrn Prof. Kolbe habe ich es unternommen, diesen Gegenstand aufs Neue zu bearbeiten und mir die Beantwortung folgender Fragen zur Aufgabe gemacht.

1. Welche sind die Bestandtheile der dem lebenden Menschen im Normalzustande entnommenen Darmgase?

2. Welchen Einfluss üben auf ihre Zusammensetzung die genossenen Nahrungsmittel?

3. Welche Zusammensetzung haben Darmgase kranker, z. B. an Verdauungsbeschwerden leidender Individuen.

Die Kürze der mir zur Ausführung dieser Arbeit zugemessenen Zeit hat mir bis jetzt noch nicht gestattet, dieselbe auf die pathologischen Fälle auszudehnen. Auch sind die nachfolgend verzeichneten Versuche, welche über den Einfluss der Nahrung auf die Zusammensetzung der Darmgase Licht geben sollten, weit entfernt, diese Frage zu erledigen; ich betrachte sie im Gegentheil selbst bloss als die ersten Anfänge von weiteren, vielfältigst zu modificirenden Untersuchungen und die gewonnenen Resultate als brauchbare Wegweiser für spätere Forschungen auf diesem Felde.

Da es unmöglich erscheint, die Gase des Dünndarmes vom lebenden Menschen zu erhalten, so müssen sich derartige Untersuchungen meist auf die Gasse des Dickdarmes beschränken. Ich habe auch nur allein diese in Frage gezogen.

Beim Aufsammeln der im Rectum befindlichen Gase des Dickdarmes stiess ich anfangs auf erhebliche Schwierigkeiten, die ich längere Zeit vergebens zu überwinden mich bemühte. Zuletzt gelang es mir, mittelst einer sehr einfachen Vorrichtung das Gas rein und unvermischt mit atmosphärischer Luft zu gewinnen. Als Recipient diente ein an beiden Enden ausgezogenes Glasrohr von etwa 1 Zoll Weite und 8 Zoll Länge. Das eine Ende desselben war durch eine starke Röhre von nicht vulcanisirtem Kautschuk mit einem gewöhnlichen Gasleitungsrohr von 1 bis 1½ Fuss Länge, das andere Ende auf gleiche Weise mit einem kurzen Mundstück luftdicht verbunden. Das Mundstück besteht aus einer unten verengten Glasröhre von etwa ¾ Zoll Durchmesser, welche oben am äussersten Ende vor der Glasbläserlampe etwas erweitert ist.

Dieses leicht bewegliche Röhrensystem wird, das Mundstück nach oben gerichtet, während die mit dem unteren Theile des Recipienten verbundene längere Röhre in ein Gefäss mit ausgekochtem Wasser mündet, durch Saugen ganz mit Wasser gefüllt. Wird nun

die in das Wasser tauchende Röhre mit dem Finger fest verschlossen, so lässt sich das Mundstück, ohne dass Luft eintritt, leicht in den Anus einführen. Es wird in demselben so applicirt, dass das äusserste erweiterte Ende über dem Schliessmuskel mündet und von diesem festgehalten wird. Die Versuchsperson sitzt auf einem durchlöcherten Stuhle. Entfernt man den Finger von dem zuvor wieder in Wasser eingetauchten unteren Röhrenende, so bleibt die nun als Aspirator wirkende Wassersäule im Mundstück und Recipienten so lange stehen, bis Gase ins Rectum gelangen, die dann in diese gewissermaassen hineingezogen werden und zuletzt das Wasser ganz daraus verdrängen. Ist der Recipient mit Gas gefüllt, so werden die beiden Kautschukröhren sorgfältig unterbunden oder, noch besser, man schmilzt die zu diesem Zwecke an passenden Stellen von vorn herein etwas verengten ausgezogenen Enden des Recipienten mit der Löthrohrflamme zu. Dieser hermetische Verschluss gewährt den Vortheil, dass man das so gesammelte Gas beliebig lange für die Analyse aufbewahren kann. — Die geringe Menge Kohlensäure welche bei diesem Verfahren von dem Wasser im Recipienten verschluckt wird, habe ich unberücksichtigt gelassen.

In den Fällen, wo es sich um die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoffgas handelt, welches Gas übrigens nur selten vorkommt, und wozu ausserdem immer ziemlich beträchtliche Gasmengen erforderlich sind, darf selbstverständlich der Recipient kein Wasser enthalten. Da die Gase des Dickdarmes durchweg frei von Sauerstoff sind, so habe ich für jenen Zweck das absolut trockene Röhrensystem mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und nach dem Einführen des Mundstückes in den Anus unten mit Oel abgesperrt. Die absperrende Oelsäule muss möglichst klein sein, da die austretenden Darmgase einen stärkeren Druck nicht überwinden würden. Die procentische Zusammensetzung berechnet sich nachher sehr genau aus dem Ergebniss der Analyse, wenn man davon den gefundenen Sauerstoff und ein hiernach berechnetes, dem Procentgehalt der atmosphärischen Luft entsprechendes Stickstoffvolumen abzieht.

Um beim Aufsammeln der Darmgase die sonst unvermeidliche Verunreinigung und Verstopfung des Apparates durch Fäcalstoffe zu verhüten, wurden letztere immer kurz zuvor entleert.

Die folgende erste Versuchsreihe betrifft die Zusammensetzung normaler Darmgase, welche von verschiedenen Individuen bei gewöhnlicher Nahrung ohne Berücksichtigung derselben in Intervallen von mehreren Tagen, aber stets zu derselben Tageszeit aufgefangen sind.

I. Versuch.

Gas von Versuchsperson *A*, schwach riechend, frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	97,7	+8,1°	731,8	55,9	63,38
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	84,5	8,0	726,3	69,7	53,91
Nach dem Ueberfüllen ins grosse Eudiometer (feucht)	197,7	7,4	728,0	412,8	59,19
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	374,5	7,7	728,2	234,6	176,9
Nach Zulassung von atmosphärischer Luft (feucht)	450,3	8,0	728,2	159,2	245,5
Nach der Verpuffung (feucht)	389,3	7,0	728,2	219,9	190,1
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	350,2	6,0	732,7	258,7	162,4
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	515,1	7,0	735,5	95,0	321,6
Nach der Verpuffung (feucht)	253,0	7,0	736,1	357,0	91,67

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	14,94
Stickstoff	45,31
Grubengas	39,75
	100,00

II. Versuch.

Gas von derselben Versuchsperson *A*, ebenfalls schwach riechend und frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C u. 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	89,3	+8,0°	738,1	58,1	58,30
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	55,8	7,3	728,4	90,3	34,68
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	166,2	8,0	729,9	440,5	45,44
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	255,5	8,0	729,6	349,1	92,47
Nach Zulassung von atmosphärischer Luft (feucht)	436,5	8,0	730,8	168,1	235,30
Nach der Verpuffung (feucht)	374,1	7,3	731,5	230,2	179,90
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	350,0	7,2	737,8	254,4	164,80
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	562,7	7,5	737,9	43,5	380,30
Nach der Verpuffung (feucht)	463,0	8,0	738,1	141,9	264,60

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	40,51
Stickstoff	17,50
Grubengas	19,77
Wasserstoff	22,22
	100,00

III. Versuch.

Gas von derselben Versuchsperson *A*, schwach riechend, frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	89,6	+8,0°	745,3	43,8	60,37
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	72,9	9,4	745,3	76,0	47,17
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	187,9	9,1	743,7	418,0	57,67
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	283,5	9,2	743,7	321,3	113,40
Nach Zulassung von Luft (feucht)	534,5	9,0	743,7	71,0	343,70
Nach der Verpuffung (feucht)	490,5	9,0	741,7	114,8	293,70
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	466,1	10,0	738,1	139,0	269,4
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	586,4	10,0	737,5	21,1	405,3
Nach der Verpuffung (feucht)	442,9	10,2	737,1	162,5	241,3

Diese Zahlen führen zu der procentischen Zusammensetzung:

Kohlensäure	21,86
Stickstoff	44,42
Grubengas	32,93
Wasserstoff	0,79
	100,00

IV. Versuch.

Gas von derselben Versuchsperson *A*, riechend, Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltend:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	84,7	+9,0°	755,6	66,2	55,83
Nach Absorpt. d. Kohlensäure (tr.)	73,6	8,0	758,6	77,5	48,70
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	170,5	8,0	759,4	438,4	51,85
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	265,7	8,3	759,4	341,4	105,7

	Beob. Volumen	Temperatur C.	Barometer mm	Quecksilbersäule über der Wanne mm	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 M. Druck
Nach Zulassung von Luft (feucht)	463,1	8,2	759,4	143,8	273,1
Nach der Verpuffung (feucht) . .	409,1	8,6	758,7	195,8	220,0
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	374,9	6,8	759,9	230,5	193,6
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	577,5	7,0	759,9	30,0	411,0
Nach der Verpuffung (feucht) . .	491,6	8,0	758,9	114,5	304,0

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	12,77
Stickstoff	43,10
Grubengas	44,13
(Schwefelwasserstoff .	Spuren)
	100,00

V. Versuch.

Gas von Versuchsperson *B*, Bleipapier bräunend, stark riechend.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer mm	Quecksilbersäule über d. Wanne mm	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1 M. Druck
Angewandtes Volumen (feucht) .	84,8	+9,6°	757,0	65,9	55,89
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	67,6	10,5	755,6	82,5	43,82
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	115,9	10,1	755,3	493,8	28,20
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	197,7	9,2	754,8	409,0	64,47
Nach Zulassung von Luft (feucht)	336,1	9,7	754,3	268,7	154,70
Nach der Verpuffung (feucht) . .	306,4	10,0	754,3	299,0	131,90
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	294,9	10,6	752,8	310,2	125,60
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	517,0	9,4	751,9	89,1	331,30
Nach der Verpuffung (feucht) . .	408,4	10,8	749,9	196,8	213,5

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	21,59
Stickstoff	41,82
Grubengas	17,52
Wasserstoff	19,07
	100,00

VI. Versuch.

Gas von derselben Versuchsperson *B*, stinkend, Bleipapier stark bräunend.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	88,1	+8,4°	758,8	62,3	58,83
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	42,5	7,1	759,8	108,2	26,99
Nach dem Ueberfüllen (feucht) .	131,8	8,0	757,9	477,0	34,94
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	251,6	8,2	757,7	353,6	96,73
Nach Zulassung von Luft (feucht)	421,0	8,2	757,2	183,8	231,10
Nach dem Verpuffen, welches erst nach Zulassung von Knallgas erfolgte (feucht)	388,7	8,0	756,9	216,5	201,1
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	377,7	7,3	756,3	227,5	194,5
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	556,0	7,8	757,0	50,8	381,7
Nach der Verpuffung (feucht) . .	350,9	8,0	756,0	254,1	168,4

Hiernach enthalten 100 Volumina Gas:

Kohlensäure	54,12
Stickstoff	22,45
Grubengas	8,67
Wasserstoff	14,76
	100,00

VII. Versuch.

Gas von Versuchsperson *C*, geruchlos, frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	94,5	+9,5°	741,5	59,5	61,48
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	84,5	11,8	741,3	72,4	54,18
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	101,1	12,6	740,9	524,8	19,84
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	192,8	13,0	741,5	431,4	55,03
Nach Zulassung von Luft (feucht)	330,3	12,6	741,7	292,0	138,6
Nach der Verpuffung (feucht) . .	300,3	13,1	743,1	322,0	117,3
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	279,3	15,0	746,7	343,5	106,7
Nach Zulassung v. Wasserstoff (tr.)	470,9	16,0	747,0	150,6	265,3
Nach der Verpuffung (feucht) . .	372,9	16,0	747,5	248,8	170,9

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	11,87
Stickstoff	40,69
Grubengas	47,44
	100,00

Ich gebe hier noch eine übersichtliche Zusammenstellung der Ergebnisse obiger Analysen:

	Versuchsperson A.				Person B.		Person C.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlensäure . .	14,94	40.51	21,86	12,77	21,59	54,12	11,87
Stickstoff . . .	45,31	17,50	44,42	43,10	41,82	22,45	40,69
Grubengas . . .	39,75	19,77	32,93	44,13	17,52	8,67	47,44
Wasserstoff . .	0,00	22,22	0,79	0,00	19,07	14,76	0.00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung der Darmgase selbst bei ein und demselben Individuum grossen Schwankungen unterworfen.

So sehr diese Wahrnehmung im ersten Augenblicke befremden mag, so natürlich erscheint dieselbe bei Berücksichtigung der Erfahrungen, welche ich später über den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Zusammensetzung der Darmgase gesammelt habe, und welche sich weiter unten mitgetheilt finden, zumal wenn man bedenkt, wie gemischt im Allgemeinen unsere Nahrung ist.

Bei den obigen und allen nachfolgenden Analysen wurde nach Absorption der Kohlensäure aus dem untersuchten ursprünglichen Gasvolumen durch Einbringen einer Kugel mit pyrogallussaurem Kali stets auf einen Gehalt an Sauerstoff respective atmosphärischer Luft sorgfältig geprüft, welche bei mangelhaftem Verschluss sich möglicher Weise hätte beimischen können. Bei keiner der mitgetheilten Analysen ist jedoch Sauerstoff gefunden, und ich habe deshalb unterlassen, die nach Einbringung der Kugel mit pyrogallussaurem Kali und darauf nach einer zweiten mit Aetzkali abgelesenen Zahlen anzuführen.

Durch besondere Versuche wurde ausserdem auf einen Gehalt an ölbildendem Gas und Ammoniak geprüft, aber stets mit negativem Resultat. Die qualitative Prüfung auf Ammoniak geschah so, dass das Gas mittelst einer trocknen kurzen Röhre, die mit dem

oben beschriebenen ebenfalls getrockneten Mundstück durch ein Kautschukrohr verbunden war, aus dem After direct in einen Cylinder ausströmte, dessen Wände inwendig mit Salzsäure benetzt waren. In keinem Falle waren Salmiaknebel bemerkbar.

Es mag befremden, dass bei obigen Analysen der Schwefelwasserstoffgehalt selbst da, wo das betreffende Gas darnach roch und Bleipapier bräunte, unberücksichtigt geblieben ist. Die Menge desselben ist indessen auch in den stark riechenden Darmgasen immer so gering, dass sie sich der volumetrischen Bestimmung durchaus entzieht, und ohne die Genauigkeit der Resultate zu gefährden, bei den volumetrischen Trennungen der Gase ausser Acht gelassen werden kann. Ich habe mir hierüber besonders durch folgenden Versuch Gewissheit verschafft. Um ein an Schwefelwasserstoff möglichst reiches Darmgas zu erhalten, liess ich die Versuchsperson *A* im Laufe eines Tages etwa 8 Grm. Schwefelmilch einnehmen, und sammelte darauf das stinkende, Bleipapier stark bräunende Gas nach dem S. 365 besprochenen Verfahren in einem absolut trocknen mit Luft gefüllten Recipienten.

Diese nun etwas Luft enthaltende Gasmischung wurde auf die gewöhnliche Weise analysirt.

VIII. Versuch.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	110,8	+11,0°	749,3	39,2	74,60
Nach Absorption der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs durch die Kalikugel (trocken)	89,2	11,0	749,2	60,7	59,04
Nach Absorption des Sauerstoffs (trocken)	81,2	8,5	752,0	68,9	53,80
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	214,1	7,8	739,8	392,6	70,63
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	298,8	8,5	740,2	306,6	123,3
Nach Zulassung von Luft (feucht)	402,1	8.5	740,2	203,1	206,3
Nach der erst auf Zulassung von Knallgas erfolgenden Verpuffung (feucht)	385,2	9,1	740,1	218,5	191,2
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	379,2	9,0	742,0	226,0	189,4
Nach Zulassung v. Wasserstoff (tr.)	589,1	9,1	741,7	18,7	412,2
Nach der Verpuffung (feucht) . .	421,6	9,0	741,7	184,0	224,2

Aus obigen Daten berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung der analysirten Gasmischung:

Kohlensäure plus Schwefelwasserstoff . . .	20,9
Sauerstoff	7,0
Stickstoff	62,3
Grubengas	1,8
Wasserstoff	8,0
	100,0

Bringt man hiervon die 7,0 Proc. Sauerstoff, welche von der beigemengt gewesenen atmosphärischen Luft herrühren und die entsprechende Menge Stickstoff (26,6 Proc.) in Abzug, so berechnet sich für das untersuchte reine Darmgas folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure plus Schwefelwasserstoff . . .	31,4
Stickstoff	53,9
Grubengas	2,7
Wasserstoff	12,0
	100,0

Den zugleich mit der Kohlensäure von der Kalikugel, die aus reinem, mittelst Alkohol gereinigtem Kalihydrat bereitet war, absorbirten Schwefelwasserstoff habe ich nach Bunsen's [1]) Methode bestimmt. Die mit Essigsäure angesäuerte und mit einigen Tropfen klarer Stärkelösung versetzte Auflösung der Kalikugel in ausgekochtem destillirtem Wasser bedurfte bis zum Eintritt der blauen Färbung von einer titrirten Jodlösung, welche in 1 CC. 0,01 Milligr. Jod enthielt, 3,6 CC. Bei dem Scheinversuch mit einer gleich grossen Kalikugel wurden 2,2 CC. Jodlösung verbraucht. Es sind demnach durch den von der Kalikugel absorbirten Schwefelwasserstoff 1,4 CC. titrirte Jodlösung, entsprechend 0,014 Milligr. Jod verbraucht. Da nun jedes Milligramm Jod 0,08777 CC. Schwefelwasserstoff von 0° C. und 760 Millim. Druck entspricht, so waren in dem anfänglichen Gasvolumen vorstehender Analyse 0,00123 CC. Schwefelwasserstoff vorhanden.

Durch einen weiteren Versuch wurde ermittelt, dass das anfängliche, Schwefelwasserstoff enthaltende Gasvolumen (110,8, entsprechend 98,2 Volumen bei 0° C. und 760 Millim.) 30 CC. beträgt. Demnach enthalten 100 CC. der analysirten Gasmischung 0,004 CC.

---

[1]) Gasometrische Methoden S. 92.

Schwefelwasserstoff und 100 CC. des untersuchten luftfreien Darmgases 0,006 CC. Schwefelwasserstoffgas.

Hieraus ergiebt sich, dass selbst in den sehr stark riechenden Darmgasen der Schwefelwasserstoffgehalt ausserordentlich gering und durch die gewöhnlichen volumetrischen Methoden quantitativ kaum bestimmbar ist.

Die nachfolgende zweite Versuchsreihe bezweckt die Ermittelung des Einflusses, welchen die Nahrungsmittel auf die Zusammensetzung der Darmgase üben. Die Versuchsperson *A* der vorigen Versuchsreihe erhielt mehrere Tage hindurch nur Milchspeisen. Erst 48 Stunden nach Beginn dieser Diät wurde derselben Gas abgenommen. Die abgesonderte Menge war sehr gering, so dass es schwer hielt, das zur Analyse erforderliche Volumen zu gewinnen.

IX. Versuch.

Das gesammelte Gas war frei von Schwefelwasserstoff und geruchlos.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0° C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) . .	89,3	+8,0°	752,0	61,1	59,25
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	75,5	10,0	750,9	74,4	49,28
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	159,3	10,4	753,3	448,7	45,30
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	226,3	11,0	753,3	380,0	79,1
Nach Zulassung von Luft (feucht)	354 5	11,0	753,3	250,8	167,9
Nach der Verpuffung (feucht) . .	305,7	10,0	753,6	299,7	131,2
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	298,9	8,8	757,6	306,5	130,7
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	546,4	9,2	757,1	60,4	368,3
Nach der Verpuffung (feucht) . .	442,6	10,0	756,7	163,3	249,5

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	16,82
Stickstoff	38,38
Grubengas	0,92
Wasserstoff	43,88
	100,00

X. Versuch.

Bei unveränderter Milchkost 24 Stunden später von derselben Person genommenes Gas. Dasselbe war ebenfalls geruchlos und frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) . .	93,8	+8,0°	757.2	56,8	63,10
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	85,5	8,1	756,4	65,4	57,38
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	215,4	8,8	754,8	390,6	74,24
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	351,0	9,0	754,3	254,0	167,1
Nach Zulassung von Luft (feucht)	506,8	8,8	754,2	99,0	317,6
Nach der Verpuffung (feucht) . .	443,3	7,5	752 0	162,1	251,2
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	441,5	8,3	750,4	164,0	251,2

Da das Gas, wie die letzte Bestimmung vorstehender Analyse ausweist, kein kohlenstoffhaltiges brennbares Gas, und als brennbaren Gemengtheil bloss Wasserstoff enthält, so genügt es, die bei der Verbrennung eintretende Contraction zu kennen, um die Menge des Wasserstoffes zu ermitteln und damit dann weiter den Stickstoffgehalt zu berechnen.

Aus jenen Daten ergiebt sich die Zusammensetzung des untersuchten Gases, wie folgt:

Kohlensäure	9,06
Stickstoff	36,71
Wasserstoff	54.23
	100,00

XI. Versuch.

Nachdem die Versuchsperson *A* nach beendeter Milchdiät 8 Tage lang wieder normal gelebt hatte, erhielt dieselbe nur gekochte Erbsen und andere Leguminosen zur Nahrung. Bei dieser Diät erfolgte eine sehr reichliche Gasbildung, was der Versuchsperson einige Beschwerden verursachte. Das zunächst analysirte Gas war 48 Stunden nach dem Beginne der Diät aufgefangen. Es roch schwach, und bräunte Bleipapier wenig.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	100,6	+10,0°	745,8	51,0	66,55
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	68,8	10,1	745,2	83,3	43,92
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	161,0	10,0	744,0	447,6	44,62
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	251,9	11,0	743,9	354,1	92,02
Nach Zulassung von Luft (feucht)	378,0	11,0	743,9	227,5	184,1
Nach der Verpuffung (feucht)	296,9	11,0	744,4	309,2	121,4
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	245,0	10,8	749,1	361,8	91,28
Nach Zulassung v. Wasserstoff (tr.)	402,4	10,0	748,8	204,0	211,5
Nach der Verpuffung (feucht)	386,9	8,0	745,5	219,1	194,8

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung des analysirten Gases, wie folgt:

Kohlensäure	34,00
Stickstoff	19,11
Grubengas	44,55
Wasserstoff	2,34
	100,00

XII. Versuch.

Das nach fortgesetztem ausschliesslichem Genuss von Leguminosen 24 Stunden später aufgefangene Gas, schwach riechend und nur Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltend, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	95,6	+11,0°	744,0	55,7	62,36
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	61,0	11,0	745,8	90,8	38,41
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	125,7	8,0	746,2	483,8	31,07
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	217,8	8,3	747,1	388,8	74,02
Nach Zulassung von Luft (feucht)	425,0	8,3	746,2	181,0	229,8
Nach der Verpuffung (feucht)	368,2	8,3	746,2	237,7	178,8
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	330,9	8,0	753,5	274,7	153,9
Nach Zulassung v. Wasserstoff (tr.)	498,9	8,4	753,4	107,6	312,6
Nach der Verpuffung (feucht)	429,7	8,8	752,7	176,4	236,4

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	38,40
Stickstoff	10,67
Grubengas	49,36
Wasserstoff	1,57
	100,00

XIII. Versuch.

Nach weiteren 24 Stunden wurde bei unveränderter Nahrung (Leguminosen) von derselben Versuchsperson nochmals Gas entnommen und analysirt. Dasselbe war fast geruchlos und frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	83,7	+10,1°	748,8	64.2	54,52
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	66,9	10,2	748,5	81,2	43,04
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	139,5	10,6	747.9	468,4	36,26
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	233,3	10,0	748.2	371,9	82.65
Nach Zulassung von Luft (feucht)	390,4	9,4	748,4	214,0	198,4
Nach der Verpuffung (feucht) . .	324,3	9,0	747,8	280,1	144,2
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	287,7	8,8	742,0	316,8	118,5
Nach Zulassung v. Wasserstoff (tr.)	500,6	8,7	741,6	104,7	309,0
Nach der Verpuffung auf Zusatz von Knallgas (feucht)	451,9	9,0	741,9	152,6	254,1

Diese Daten ergeben folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	21,05
Stickstoff	18,96
Grubengas	55,96
Wasserstoff	4,03
	100,00

Aus den Ergebnissen der letzten fünf Analysen geht unverkennbar hervor, dass die Natur der Nahrungsmittel auf die Zusammensetzung der Darmgase den grössten Einfluss übt. Während bei ausschliesslicher Milchnahrung die Darmgase nur wenig oder gar kein Grubengas, dagegen sehr viel Wasserstoff enthalten und ausserdem an Kohlensäure ziemlich arm sind, zeigen sie sich beim Genuss von Leguminosen gerade sehr reich an Grubengas und sehr arm an Wasserstoff. Bei Vergleichung der drei letzten Analysen ergiebt sich

ferner eine der Dauer der Diät proportionale Zunahme an Grubengas und, wenigstens bei den beiden letzten Versuchen, eine Abnahme von Kohlensäure.

Es schien mir von Interesse, über die Constanz dieses Verhältnisses Gewissheit zu erhalten, und ich liess daher die nämliche Versuchsperson acht Tage nach Beendigung der letzten Diät, während welcher Zeit dieselbe wieder normal lebte, aufs Neue eine gleiche Diät ausschliesslich von Leguminosen beginnen.

XIV. Versuch.

Das nachstehend analysirte Gas war 48 Stunden nach dem Anfang dieser neuen Diät gesammelt; es war fast geruchlos und frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	96,8	+9,6°	730,7	53,0	62,54
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	64,1	10,0	739,1	86,2	40,38
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	137,5	10,0	736,3	470,8	34,01
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	236,0	10,5	736,0	369,7	81,11
Nach Zulassung von Luft (feucht)	428,6	11,0	737,9	176,5	227,3
Nach der Verpuffung (feucht) . .	378,8	12,0	738,0	226,2	182,0
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	344,4	11,0	742,2	260,3	159,5
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	562,1	11,0	744,7	44,8	378,2
Nach der Verpuffung (feucht) . .	479,1	11,0	745,9	126,6	280,8

Diese Daten führen zu folgender procenticher Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	35,43
Stickstoff	21,78
Grubengas	42,79
	100,00

XV. Versuch.

Nachdem 24 Stunden später von der Versuchsperson bei unveränderter Kost nochmals Gas gesammelt war, wurde diese Diät, welche sehr lästig fiel, unterbrochen. Ich unterlasse es, die einzelnen Daten dieser zweiten Analyse, welche erst mehrere Tage später vor-

genommen wurde, und wegen mangelnden Materials nicht wiederholt werden konnte, hier aufzuzeichnen, da dieselbe nicht ungestört bis zu Ende geführt wurde. Zunächst war in Folge von nicht hinreichendem Zusatz von atmosphärischer Luft die Verpuffung der brennbaren Gase mit Sauerstoff etwas zu heftig, und von zu starker Wärmeentwickelung begleitet, so dass zugleich eine kleine Menge Stickstoff oxydirt wurde, und später wurde beim Verpuffen des unverbrannt gebliebenen Sauerstoffes mit Wasserstoff das Eudiometer zertrümmert. Dennoch lässt sich, ausser der genau bestimmten Kohlensäuremenge, der Gehalt des Gases an Grubengas ziemlich scharf aus der bei der Verpuffung der brennbaren Gase im Eudiometer mit Sauerstoff gebildeten und hernach durch eine Kalikugel absorbirten Kohlensäure bestimmen. Zudem ergiebt sich aus der bei dieser Verpuffung eingetretenen Contraction, dass wenn das Gas überhaupt Wasserstoff enthielt, die Menge desselben sehr gering gewesen sein muss, da diese Volumverminderung nur wenig stärker war, als sie bei alleiniger Anwesenheit von Grubengas hätte sein müssen, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass an dieser grösseren Contraction die partielle Oxydation des Stickstoffes wahrscheinlich allein die Schuld trägt. Ist daher die aus den beobachteten unvollständigen Daten berechnete procentische Zusammensetzung auch nicht ganz genau, so kommt sie doch sicher der Wahrheit sehr nahe. Dieselbe ist folgende:

Kohlensäure	17,6
Stickstoff	32,2
Grubengas	50,2
	100,0

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche stimmen mit den vorigen gut überein und bestätigen, dass nach anhaltendem Genuss von Leguminosen die Darmgase reich an Grubengas und äusserst arm an Wasserstoff sind, zum Theil gar keinen Wasserstoff enthalten, und dass mit der Dauer dieser Kost der Gehalt an Grubengas zunimmt, der Gehalt an Kohlensäure dagegen sich vermindert.

XVI. Versuch.

Nachdem die Versuchsperson eine volle Woche hindurch wieder gemischte Speisen genommen hatte, und die Verdauung sich im normalen Zustande befand, erhielt dieselbe mehrere Tage lang nur Fleischnahrung. Das 24 Stunden nach Beginn dieser Diät gesam-

melte Gas roch schwach, enthielt aber keinen Schwefelwasserstoff. Die Analyse desselben gab folgende Daten:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	92,7	+15,5°	754,9	59,1	59,89
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	79,5	14,0	755,3	71,2	51,73
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	146,1	14,1	754,8	480,3	36,48
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	242,3	14,0	754,4	381,0	83,32
Nach Zulassung von Luft (feucht)	408,9	14,0	754,4	212,5	206,2
Nach der Verpuffung (feucht) . .	371,6	14,0	751,2	250,7	172,7
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	348,2	14,2	747,9	273,9	156,9
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	517,4	14,1	747,4	105,2	316,1
Nach der Verpuffung (trocken) .	393,9	13,1	746,6	227,9	194,9

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	13,62
Stickstoff	45,96
Grubengas	37,41
Wasserstoff	3,01
	100,00

XVII. Versuch.

Gas, 24 Stunden später bei unveränderter ausschliesslicher Fleischkost von derselben Versuchsperson gesammelt, fast geruchlos, frei von Schwefelwasserstoff:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	103,6	+13,4°	746,2	47,0	67,93
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	90,4	13,1	749,4	60,1	59,46
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	112,1	13,1	745,0	514,2	23,49
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	186,5	13,0	744,6	438,1	52,59
Nach Zulassung von Luft (feucht)	372,1	13,2	744,4	251,0	171,5
Nach der Verpuffung (feucht) . .	353,1	13,0	744,8	271,5	155,8
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	336,2	13,0	750,9	288,5	148,4
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	518,9	13,0	750,8	106,3	319,2
Nach der Verpuffung (feucht) . .	406,3	13,0	750,8	217,6	202,5

Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung ist folgende:

Kohlensäure . . .	12,46
Stickstoff	57.87
Grubengas . . .	27,58
Wasserstoff	2,09
	100,00

XVIII. Versuch.

Abermals 24 Stunden später bei unveränderter Fleischdiät von derselben Versuchsperson entnommenes Gas, fast geruchlos, frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	92,8	+13,0°	750.8	60,0	60,21
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	84,1	12,5	754,2	68,8	55.12
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	129,7	13,0	754,4	499,0	30,25
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	211.1	13,1	754,3	415,4	66,06
Nach Zulassung von Luft (feucht)	301,1	13.4	749,3	323,9	118,8
Nach der Verpuffung (feucht) .	274,3	14,0	749.3	350,8	100,9
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	254,9	14,0	751,2	371,1	92,16
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	424,0	14,0	750,9	200,1	222,2
Nach der Verpuffung (feucht) . .	323,4	14,1	750,5	301,2	134,5

Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	8,45
Stickstoff	64,41
Grubengas	26,45
Wasserstoff	0,69
	100,00

Die drei letzten Analysen weisen aus, dass die Darmgase bei Fleischnahrung arm an Kohlensäure und noch ärmer an Wasserstoff sind, und dass der Gehalt an beiden mit der Dauer der Diät abnimmt, dass sie dagegen sehr viel Stickstoff enthalten, dessen Menge von 46 Proc. binnen 24 Stunden auf 58 Proc., und nach weiteren 24 Stunden gar auf 64 Proc. steigt.

Ueberblickt man die nachfolgend zusammengestellten Resultate dieser ganzen zweiten Versuchsreihe, so übeuzeugt man sich leicht,

dass die Natur der Nahrungsmittel auf die Zusammensetzung der Darmgase den grössten Einfluss übt. Wie das Stickgas bei Fleischnahrung der vorwiegende Gemengtheil ist, so zeigen sich Wasserstoff bei Milchnahrung, und Grubengas beim Genuss von Hülsenfrüchten als Hauptbestandtheile derselben. Sodann fällt weiter in die Augen, dass beim Genuss von Fleisch und von Leguminosen die Darmgase äusserst wenig oder gar keinen Wasserstoff enthalten, welcher bei Milchnahrung in so reichlicher Menge erzeugt wird, und dass umgekehrt Grubengas, woran die Gase bei Fleischnahrung und besonders nach dem Genusse von Leguminosen so reich sind, darin bei Milchnahrung ganz fehlt.

Zusammensetzung der analysirten Darmgase nach Genuss von:

	Milch		Leguminosen					Fleisch		
	1	2	1	2	3	1a	1b	1	2	3
Kohlensäure	16,82	9,06	34,00	38,40	21,05	35,43	17,6	13,62	12,46	8,45
Stickstoff	38.38	36,71	19,11	10,67	18,96	21,78	32,2	45,96	57,85	64,41
Grubengas	0,92	0,00	44,55	49,36	55,96	42,79	50,2	37,41	27,58	26,45
Wasserstoff	43,88	54,22	2,34	1,57	4,03	0,00	0,0	3,01	2,09	0,69

Ich halte es für zu gewagt, schon jetzt weitere Schlussfolgerungen aus obigen Beobachtungen zu ziehen. Ehe dieses geschehen kann, müssen noch zahlreiche andere und vielfach modificirte Versuche angestellt und manche Vorfragen beantwortet werden. Zu diesen gehört auch die Frage nach der Zusammensetzung der Gährungsgase der Fäcalstoffe, welche Gase den untersuchten Darmgasen möglicher Weise beigemengt sein konnten; wenn nämlich, was ebenfalls noch zu ermitteln ist, die im Dickdarm verweilenden Contenta in diesem überhaupt eine Gährung erleiden. In der Voraussetzung, dass die künstliche Gährung der Fäcalstoffe der normalen im Dickdarm, falls solche überhaupt vorkommt, analog verläuft, habe ich zur Ermittelung ihrer Zusammensetzung folgende Versuche gemacht.

XIX. Versuch.

Frische menschliche Fäces wurden in einem mit weiter Oeffnung versehenen Glase mit ausgekochtem destillirtem Wasser zur breiigen Consistenz angerührt. In die Oeffnung wurde sodann ein Kork mit Gasleitungsrohr luftdicht eingesetzt, welches unter Quecksilber mündete, und darauf das Gefäss auf 25 bis 30° C. anhaltend erwärmt.

Nach Verlauf von 2 Stunden begann eine lebhafte Gasentwickelung. Das zuerst entweichende Gas wurde, da es voraussichtlich hauptsächlich aus atmosphärischer Luft bestand, nicht aufgefangen.

Eine 18 Stunden später gesammelte Probe enthielt viel Schwefelwasserstoff, war höchst stinkend und gab bei der Analyse einen Kohlensäuregehalt von 56,7 Proc. Brennbare Gase waren nicht beigemengt.

Bei zwei weiteren, je 6 Stunden später aufgefangenen Gasproben war der Kohlensäuregehalt auf 67,0 Proc. resp. auf 69,8 Proc. gestiegen. Der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt entsprachen keineswegs dem Verhältniss, in welchem sie in der atmosphärischen Luft gemengt vorkommen, die Menge des Sauerstoffes war vielmehr bedeutend geringer. Brennbare Gase waren auch in diesen Proben nicht enthalten.

Eine 48 Stunden nach Beginn der Gährung gesammelte Probe enthielt 76,5 Proc. Kohlensäure und war ganz sauerstofffrei.

Das 24 Stunden später aufgefangene Gas war ebenfalls sehr stinkend und bräunte Bleipapier stark. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	123,4	+18,0°	747,7	31,3	81,17
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	30,9	18,0	745,4	124,4	18,00
Nach Behandlung mit pyrogallussaurem Kali (trocken)	31,2	19,0	745,0	124,1	18,11
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	119,0	19,0	745,0	509,0	24,44
Nach Zulassung v. atmosph. Luft (feucht)	243,7	19,4	745,1	381,5	78,93
Nach Zulassung von Knallgas und der Verpuffung (feucht)	243,2	18,9	744,8	382,0	78,84

Eine Schwefelwasserstoffbestimmung wurde nicht vorgenommen, weil durch die lange Berührung mit dem Quecksilber doch ein grosser Theil davon zersetzt war.

Aus obigen Daten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	77,82
Stickstoff	22,18
	100,00

Es ist im hohen Grade unwahrscheinlich, dass jener Stickstoffgehalt von den Fäces selbst herrührt, vielmehr anzunehmen, dass diese bei der Fäulniss ihren Stickstoff als Ammoniak ausgeben, und dass demnach der gefundene Stickstoff von der atmosphärischen Luft abstammt, womit das Gährungsgefäss anfänglich gefüllt war.

Um hierüber Gewissheit zu erhalten, habe ich obigen Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass das Gefäss, anstatt mit Luft, mit Kohlensäure gefüllt war. Die Gährung der Fäces trat auch hier alsbald ein und verlief ganz wie bei jenem ersten Versuche. Mehrere zu verschiedenen Zeiten genommene Gasproben erwiesen sich als Kohlensäure mit Spuren von Schwefelwasserstoff, aber frei sowohl von Stickstoff wie von brennbaren Gasen.

Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind demnach die Gährungsgase der Fäcalstoffe. Ich habe in sehr vielen Fällen beobachtet, dass ein grosser Schwefelwasserstoffgehalt der Darmgase fast immer von einem grossen Kohlensäuregehalt begleitet ist. Am deutlichsten fällt dies bei Versuch VI in die Augen. Das betreffende, von Versuchsperson *B* erhaltene Gas, war unter allen, welche ich analysirte, am stärksten nach Schwefelwasserstoff riechend, und besass zugleich den höchsten Kohlensäuregehalt, welchen ich überhaupt beobachtet habe.

Ich vermuthe, dass diesem Gase von den durch Gährung der Fäces im Dickdarme gebildeten Producten beigemischt war, eine Annahme, deren Wahrscheinlichkeit noch durch den Umstand erhöht wird, dass jenes Individuum öfters an Verstopfung leidet, die Fäcalstoffe bei demselben also länger als gewöhnlich im Dickdarme verweilt haben mochten. Ob dieses gerade damals, als das analysirte Gas gesammelt wurde, der Fall war, kann ich leider nicht genau angeben. Ich werde die Frage, ob die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in den Darmgasen immer von vorausgegangener Fäcalgährung herrührt, später weiter verfolgen, und spreche hier diese Vermuthung nur mit Vorbehalt aus.

Im Begriffe, obige Versuchsreihen zu beenden, wurde ich auf eine von Planer ausgeführte und in den Sitzungsberichten der Wiener k. Akademie, Bd. XLII, S. 307 ff. veröffentlichte Arbeit über die Gase des Verdauungsschlauches und ihre Beziehungen zum Blute aufmerksam gemacht, welche mich veranlasste, noch einige weitere Versuche anzustellen.

Planer hat zur Bestimmung der Zusammensetzung der in den verschiedenen Abtheilungen des Verdauungsschlauches sich erzeugenden Gase Hunde benutzt, welche einige Tage hindurch mit einer bestimmten Art von Nahrungsmitteln gefüttert und hernach getödtet wurden. Das Material zu vergleichenden Analysen der Darmgase des Menschen entnahm er Leichen, bei welchen durch die herrschende Kälte die Fäulniss gehemmt war, nachdem seine Versuche, die im Dickdarme angesammelten Gase lebender Individuen auszupumpen, fruchtlos gelieben waren. Weit entfernt, den Werth

von Planer's schöner und mit so grosser Sorgfalt ausgeführter Untersuchung verkleinern zu wollen, kann ich doch die Richtigkeit einiger von Planer daraus gezogenen Schlussfolgerungen nicht anerkennen.

Nachdem Planer durch zahlreiche Analysen die Abwesenheit von Kohlenwasserstoff in allen von Hunden entnommenen Gasen constatirt und weiter gefunden hat, dass auch die Gase von mehreren Leichen frei davon waren, findet er zuletzt bei einer Leiche unter abnormen Verhältnissen (Versuch IX der citirten Abhandlung) Grubengas im Dickdarme, und bemerkt hierzu, dass ein sehr langer Aufenthalt der Fäcalstoffe im Darmcanale zur Bildung dieses Gases erforderlich zu sein scheine, und dass dasselbe bei normaler Thätigkeit des Darmes kaum in irgend nennenswerther Menge sich bilden dürfte.

Dass dem nicht so ist, beweisen die Ergebnisse meiner obigen Analysen. Grubengas gehört vielmehr zu den normalen Bestandtheilen des Dickdarmgases beim Menschen. Wenn auch Planer bei zwei Analysen der aus Fäces durch Gährung entwickelten Gase Grubengas und zwar das eine Mal 0,1 Proc. und das andere Mal 0,2 Proc. davon gefunden hat, so gewährt dieses spurenweise Vorkommen desselben der Annahme, dass die Gährung der Fäcalstoffe als die Quelle des Grubengases angesehen werden müsse, sicher keine hinreichende Stütze.

Die vollständige Abwesenheit von Kohlenwasserstoff in den Darmgasen des Hundes gegenüber dem normalen und fast constanten Vorkommen des Grubengases in den Dickdarmgasen beim Menschen ist schwer zu erklären und doppelt beachtenswerth, weil daraus zu entnehmen ist, wie leicht man fehlgeht, wenn man die durch Experimente an Thieren gemachten Erfahrungen zur Beurtheilung analoger Verhältnisse beim menschlichen Körper für maassgebend hält.

Es wäre denkbar, dass die einem lebenden Hunde entnommenen Dickdarmgase eine andere Zusammensetzung haben, als Planer sie kurz nach dem Tode desselben gefunden hat. So wenig Wahrscheinlichkeit diese Annahme für sich hat, so hielt ich es doch der Mühe werth, die Zusammensetzung der Dickdarmgase von einem lebenden Hunde zu ermitteln. Viele Versuche, die zur Analyse nöthige Menge Gas vom Hunde auf gleiche Weise zu gewinnen, wie ich sie vom Menschen gesammelt habe, misslangen, theils weil das Röhrensystem sich fast regelmässig verstopfte, theils weil die Gasbildung beim Hunde überhaupt viel geringer ist. Diese Uebelstände habe ich dadurch zu beseitigen gesucht, dass ich den Hund über 24

Stunden hungern liess und dann eine halbe Stunde vor dem Aufsammeln des Gases eine starke Mahlzeit von viel Hülsenfrüchten und Kartoffeln mit nur wenig Fleisch verabreichte. Zur Gewinnung der Darmgase behufs der Analyse habe ich schliesslich mit Erfolg folgendes Verfahren eingeschlagen.

XX. Versuch.

Ein etwa 300 Millim. langes Katheter wurde in den Mastdarm möglichst weit hinaufgeführt, und nachdem durch dasselbe circa 800 CC. atmosphärische Luft eingepumpt waren, der obige zum Aufsammeln benutzte, zugleich mit Quetschhahn versehene Apparat in gewohnter Weise applicirt. Nach Verlauf von 10 Minuten, wo die Gase des Dickdarmes mit der eingepumpten Luft sich hinreichend gemischt hatten, wurde der Quetschhahn geöffnet, worauf das Wasser in dem Recipienten sogleich fiel, und der eintretenden Gasmischung Platz machte. Dieses Gasgemisch war stinkend, aber frei von Schwefelwasserstoff und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht)	126,6	+18,0°	744,1	28,2	83,21
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	116,6	18,0	743,3	38,4	77,11
Nach Absorption des Sauerstoffs (trocken)	103,8	18,5	743,8	52,0	67,26
Nach dem Ueberfüllen (feucht)	269,5	18,6	743,8	358,4	93,23
Nach Zulassung v. Sauerstoff (f.)	315,8	19,0	744,0	310,1	123,0
Nach Zulassung von Knallgas u. Verpuffung (feucht)	306,9	18,5	743,2	319,5	117,3
Nach Einbringung der Kalikugel (trocken)	302,9	18,9	743,7	329,1	117,4

Hieraus ergiebt sich nach Abzug der aus dem gefundenen Sauerstoffgehalt berechneten Menge beigemengter atmosphärischer Luft folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	27,19
Stickstoff	65,84
Wasserstoff	6,97
	100,00

XXI. Versuch.

Von demselben Hunde wurde 48 Stunden später auf gleiche Weise Gas gesammelt. Dasselbe war ebenfalls stinkend, aber frei von Schwefelwasserstoff.

	Beob. Vol.	Temperatur C.	Barometer	Quecksilbersäule über der Wanne	Corr. Vol. bei 0°C. und 1 M. Druck
			mm	mm	
Angewandtes Volumen (feucht) .	165,3	+18,8°	743,9	12,0	110,7
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	155,1	19,0	744,3	26,0	104,2
Nach Absorption des Sauerstoffs (trocken)	137,2	19,5	744,2	44,1	89,65
Nach dem Ueberfüllen (feucht) . .	315,4	19,7	744,0	310,6	122,5
Nach Zulassung von Sauerstoff (f.)	377,9	19,2	744,4	247,0	169,8
Nach Zulassung von Knallgas u. Verpuffung (feucht)	376,4	19,0	746,6	249,0	169,4
Nach Einbringung der Kalikugel (trocken)	370,0	19,4	746,4	255,5	169,5

Nach Abzug des gefundenen Sauerstoffs und einer der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entsprechenden Stickstoffmenge berechnet sich aus obigen Zahlen folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure . . .	15,74
Stickstoff	84,26
Wasserstoff	Spuren
	100,00

Demnach enthalten die Dickdarmgase auch beim lebenden Hunde kein Kohlenwasserstoff, und jene beiden Analysen stimmen also in diesem Punkte, wie überhaupt mit denen von Planer überein, wenn man von dem sehr hohen Stickstoffgehalte absieht, welchen ich gefunden habe. Bezüglich des Ursprunges des letzteren vermuthe ich, dass derselbe von der eingepumpten atmosphärischen Luft abstammt, welche ungeachtet des sehr kurzen Aufenthaltes im Darmcanal doch schon einen grossen Theil ihres Sauerstoffs an die Contenta desselben abgegeben zu haben scheint. Diese beachtenswerthe Erscheinung werde ich demnächst weiter verfolgen.

Es sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Kolbe, in dessen Laboratorium ich vorstehende Arbeit ausführte, für die anregende Theilnahme, welche er meiner Arbeit schenkte, meinen wärmsten Dank abzustatten.

XXVIII.

Ueber die Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure, sowie der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure;

von Hermann Kolbe.

(Lehrbuch der org. Chemie, Bd. II, S. 576; 1862.)

Die Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure, und andererseits der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure hat von Anfang an die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen, doch hat es zur Erklärung derselben bislang fast gänzlich an thatsächlichem Material gefehlt, so dass selbst im letzten Decennium, wo die Speculation sich beinahe über das ganze Gebiet der Chemie erstreckt hat, jene Frage völlig unberührt geblieben ist. Erst im gegenwärtigen Augenblicke hat Kekulé neues Material geliefert, und damit für die Untersuchungen über die Ursachen jener Isomerie einen festen Anhaltspunkt gegeben.

Kekulé hat nachgewiesen, dass einerseits die Fumarsäure und Maleinsäure, und andererseits die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure direct je zwei Atome Wasserstoff aufnehmen, und sich damit zu Bernsteinsäure, resp. zu Brenzweinsäure vereinigen, dass ferner alle jene Säuren mit Leichtigkeit auch je zwei Atome Brom assimiliren, und dass dadurch im einen Falle zweifach gebromte Bernsteinsäure, im anderen Falle zweifach gebromte Brenzweinsäure entsteht.

Die Bernsteinsäure, welche durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus der Fumarsäure erzeugt wird, ist vollkommen identisch mit derjenigen, welche ebenso aus der Maleinsäure entsteht; aber höchst merkwürdiger Weise ist, wie Kekulé gefunden hat, die aus der Fumarsäure hervorgehende Dibrombernsteinsäure verschieden von derjenigen, welche durch Vereinigung der Maleinsäure mit Brom resultirt.

In gleicher Weise bilden die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure mit zwei Atomen Wasserstoff nur eine Brenzweinsäure, mit Brom dagegen drei Dibrombrenzweinsäuren, welche Kekulé nach ihrer Abstammung als Itadibrombrenzweinsäure, Citradibrombrenzweinsäure und Mesadibrombrenzweinsäure unterschieden hat.

Wiederum liefern die beiden Dibrombernsteinsäuren durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff dieselbe Bernsteinsäure und eben so die drei Dibrombrenzweinsäuren eine und dieselbe Brenzweinsäure.

Kekulé hat für diese merkwürdigen Fälle von Isomerie eine Erklärung versucht. Ich lasse dieselbe jedoch unter Verweisung auf die Originalabhandlung [1]) unerörtert, schon deshalb, weil ich alle Versuche, die räumliche Lagerung der Atome in einer Verbindung zu bestimmen, von vornherein für vergeblich halte. Wenn ich statt dessen hier eine eigene Ansicht über den Zusammenhang jener Erscheinungen ausspreche, so will ich damit zunächst bloss zeigen, dass und wie die in Rede stehenden Isomerien sich mit den Vorstellungen in Uebereinstimmung befinden, welche ich in meinem Lehrbuche der org. Chemie, Bd. I, S. 738 ff. und ausführlicher an einem andern Orte [2]) dargelegt habe.

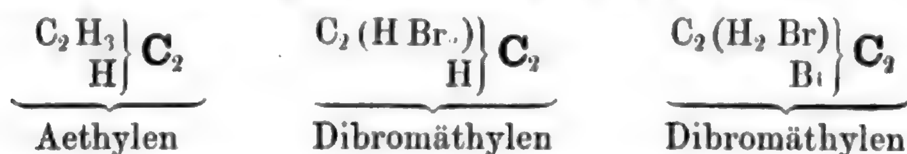
Die Malonsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure ff. sind daselbst bereits als Dicarbonsäuren aufgefasst, d. h. als Abkömmlinge von je zwei Atomen zweibasischer Kohlensäure, worin zwei der vier extraradicalen Sauerstoffatome durch ein zweiatomiges Radical, Methylen: C_2H_2, Aethylen: C_4H_4, Propylen: C_6H_6 ff. ersetzt sind. In dem Aethylen, welches hier zunächst betrachtet werden möge, sind nicht, wie im Methylen, alle Kohlenstoffatome unter sich und auch nicht alle Wasserstoffatome gleichwerthig. Dasselbe ist, gleich dem Methylen, dem Typus Kohlenoxyd: C_2O_2 zugehörend, am einfachsten als Methylen: C_2H_2 zu betrachten, worin das eine Wasserstoffatom durch Methyl substituirt ist: $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$. Dieses Methylomethylen enthält also die Hälfte des Kohlenstoffs mit drei gleichwerthigen Wasserstoffatomen zu Methyl verbunden, das vierte Wasserstoffatom selbstständig functionirend, und beide einatomige Radicale mit zwei Atomen Kohlenstoff zu einem neuen Radical vereinigt, welches, weil der Sättigungscapacität des vieratomigen Kohlenstoffs nur zur Hälfte genügt ist, selbstverständlich zweiatomig ist.

In diesem Radical können nun, wie man leicht sieht, ohne Aen-

---

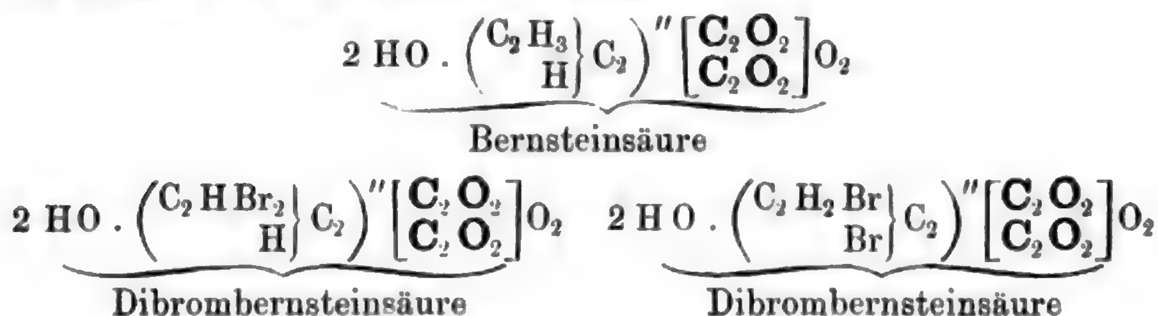
[1]) Annalen der Chemie, Suppl. Bd. II, S. 113. — [2]) Ebendaselbst Bd. CXIII, S. 293.

derung seiner Atomität zwei Atome Wasserstoff auf zwei verschiedene Weisen durch andere einatomige Elemente, z. B. durch zwei Atome Brom, ersetzt werden. Es kann sich nämlich die Substitution entweder auf zwei Atome Wasserstoff der Methylgruppe erstrecken, oder auf ein Atom Wasserstoff des Methyls und auf das eine selbstständig functionirende Wasserstoffatom. Da die drei Wasserstoffatome des Methyls gleichwerthig sind, so ist ein dritter Fall nicht möglich. Die resultirenden beiden gebromten Aethylene enthalten demnach nicht absolut die nämlichen Bestandtheile, wie die Formeln:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2}_{\text{Aethylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(HBr_2)\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2}_{\text{Dibromäthylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2(H_2Br)\\Br\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2}_{\text{Dibromäthylen}}$$

symbolisch ausdrücken, und es ist somit leicht zu verstehen, dass die gleichartigen Verbindungen dieser isomeren gebromten Radicale in ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten nicht identisch, sondern auch nur isomer sind. Die Verschiedenheit der rationellen Zusammensetzung der beiden Dibrombernsteinsäuren lässt sich in diesem Sinne ebenfalls leicht durch Formeln ausdrücken, wenn man die Symbole jener beiden Dibromäthylene für das des Aethylens in die Formel der Bernsteinsäure einschiebt:

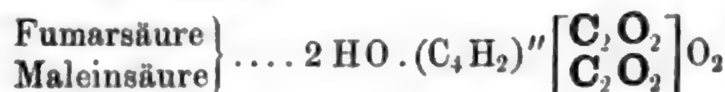


$$\underbrace{2\,HO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''\begin{bmatrix}\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\\\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2HBr_2\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''\begin{bmatrix}\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\\\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Dibrombernsteinsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\Br\end{matrix}\right\}C_2\right)''\begin{bmatrix}\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\\\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\end{bmatrix}O_2}_{\text{Dibrombernsteinsäure}}$$

Es lässt sich voraussagen, dass ebenfalls zwei (nicht mehr) monobromirte Bernsteinsäuren existiren, von denen die eine das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$, die andere das isomere Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Br\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ besitzt.

Es bleibt nun weiter die Frage zu erörtern, wie die Isomerie der wasserstoffärmeren Fumarsäure und Maleinsäure zu erklären sei, welche beide das zweiatomige Radical C_4H_2 an Stelle des Aethylens der Bernsteinsäure enthalten:



$$\left.\begin{matrix}\text{Fumarsäure}\\\text{Maleinsäure}\end{matrix}\right\}\ldots.\,2\,HO\,.(C_4H_2)''\begin{bmatrix}\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\\\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2\end{bmatrix}O_2$$

Man wird hierüber zu einem klaren Verständniss gelangen, wenn man sich vergegenwärtigt, wie es kommt, dass das Aethylen nach Verlust von zwei Atomen Wasserstoff zweiatomig bleibt. Denkt

man sich aus der Zusammensetzung des Aethylens: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$, und zwar aus der einatomigen Gruppe C_2H_3 zwei Atome Wasserstoff weggenommen, so bleibt das Radical $\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2 = C_4H_2$ übrig, welches nur dann zweiatomig sein kann, wenn die Atomgruppe C_2H, gleich dem Methyl, einatomig ist. Dass das Radical C_2H, welches im Chloroform und der Ameisensäure dreiatomig ist, zugleich auch einatomig sein kann, ist schon deshalb nicht zu bezweifeln, weil das homologe Radical C_4H_3 bekanntlich ebenfalls bald drei- und bald einatomig ist.

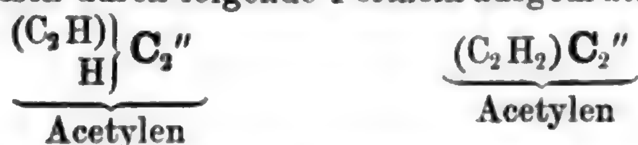
Der Kohlenstoff: C_2, ist nicht absolut ein vieratomiges Element, sondern auch zweiatomig (sogar auch dreiatomig in der Oxalsäure: $2HO \cdot C_4O_6$). Er ist vieratomig in der Kohlensäure und dem Grubengas, zweiatomig in dem Kohlenoxyd und dem Methylen, als zweiatomiges Element aber in allen diesen Verbindungen stets bald mehr bald weniger bestrebt, sich auf die höhere Sättigungsstufe zu erheben. Das Gleiche gilt von allen anderen Elementen, welche mehrere Sättigungsstufen haben. Wir sind längst gewohnt, den Stickstoff in Ammoniak als dreiatomig, in der Salpetersäure und dem Ammoniumoxyd als fünfatomig anzusehen; die Diazoverbindungen von Griess lassen zudem nicht bezweifeln, dass er auch einatomig ist, oder wenigstens als zweiatomiges Doppelelement auftritt. Das Ammonium ist ein einatomiges Radical, weil darin die Sättigungscapacität des fünfatomigen Stickstoffs noch um eine Einheit unbefriedigt geblieben ist; eben so kann das Ammoniak als zweiatomiges Radical der Ammoniumverbindungen gelten, was sich deutlicher bei den analog zusammengesetzten, als Radicale besser markirten Verbindungen: Triäthylphosphin, Trimethylarsen und Trimethylantimon ausspricht. Wie das Ammonium ist auch das Amid ein einatomiges Radical, aber selbstverständlich nur für die Verbindungen des dreiatomigen Stickstoffs. Für die des fünfatomigen Stickstoffs würde es dreiatomig sein. Ein deutlicheres Beispiel hierfür giebt das dem Amid analoge Kakodyl: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\mathbf{As}$ ab, welches als Verbindung des dreiatomigen Arsens im Kakodyloxyd einatomig, als Verbindung des fünfatomigen Arsens in der Kakodylsäure dreiatomig ist.

Nach diesen Erwägungen kann es nicht befremden, wenn wir den Kohlenwasserstoff: C_2H eben sowohl als drei- wie als einatomiges Radical fungiren sehen. Er ist dreiatomig in den Verbindungen des vieratomigen Kohlenstoffs, einatomig als Radical der Verbindungen des zweiatomigen Kohlenstoffs.

In dem Methyl ist der vieratomige, in dem einatomigen Radical C_2H der zweiatomige Kohlenstoff enthalten, und es hat demnach die Umwandlung des Methyls in dieses wasserstoffärmere Radical die Reduction des vieratomigen Kohlenstoffs zu dem zweiatomigen Kohlenstoff im Gefolge, gleich wie durch Entziehung zweier einatomiger Elemente aus den Verbindungen des fünfatomigen Stickstoffs stets eine Verbindung des dreiatomigen Stickstoffs resultirt.

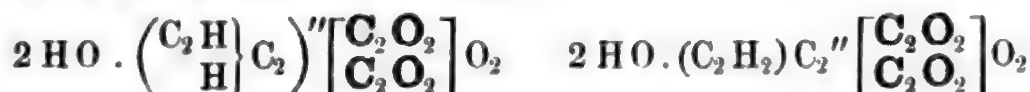
Gehen wir jetzt zu der Frage zurück, wie es zu erklären sei, dass das Aethylen nach Verlust von zwei Atomen Wasserstoff zweiatomig bleibt, so ergiebt sich die Beantwortung sehr einfach von selbst unter der Voraussetzung, dass das im Aethylen vorhandene Methyl es sei, welches die beiden Wasserstoffatome abgegeben habe.

Es ist ausserdem aber noch ein zweiter Fall möglich, nämlich dass im Aethylen das eine selbstständig functionirende Wasserstoffatom und zugleich eins der drei unter sich gleichwerthigen Wasserstoffatome des Methyls eliminirt werden. In diesem Falle hat man das restirende Acetylen: C_4H_2 als eine Verbindung von 2 Atomen Kohlenstoff mit dem zweiatomigen Methylen aufzufassen. Es existiren demnach zwei zweiatomitge Acetylene, deren verschiedene Zusammensetzung symbolisch durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2H)\\H\end{matrix}\right\}C_2''}_{\text{Acetylen}} \qquad \underbrace{(C_2H_2)C_2''}_{\text{Acetylen}}$$

Nimmt man an, dass das eine Acetylen in der Fumarsäure, das andere in der Maleinsäure existirt:



$$2\,HO\,.\left(\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}C_2\right)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2 \qquad 2\,HO\,.(C_2H_2)C_2''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}O_2$$

so ist leicht verständlich, weshalb diese beiden Säuren nicht durchaus gleiche Eigenschaften haben. Welches von beiden Acetylenen der Fumarsäure und welches der Maleinsäure angehöre, wage ich zur Zeit nicht zu bestimmen, aber es lässt sich wohl mit Gewissheit annehmen, dass diejenige Säure, welche die Gruppe $\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}C_2$ enthält, durch Aufnahme von zwei Atomen Brom in diejenige Dibrombernsteinsäure übergeht, worin die Gruppe $\left.\begin{matrix}C_2HBr_2\\H\end{matrix}\right\}C_2$ vorhanden ist, und dass von der Säure mit dem Radical $(C_2H_2)C_2$ die andere Dibrombernsteinsäure mit dem Radical $\left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\Br\end{matrix}\right\}C_2$ abstammt.

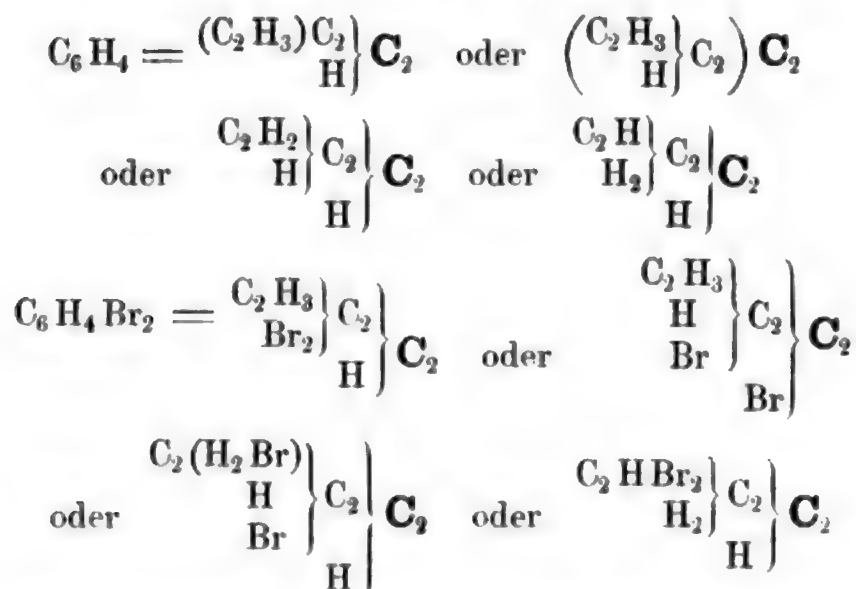
Daraus, dass beide isomere Acetylene durch Assimilirung von je 2 At. Wasserstoff dasselbe eine Aethylen liefern, erklärt sich zugleich

die Erfahrung, dass aus der Fumarsäure und Maleinsäure nur eine Bernsteinsäure hervorgeht.

Die Frage, wie es komme, dass die Fumarsäure und Maleinsäure so leicht in einander übergehen, erhält eine befriedigende Beantwortung durch die gewiss nicht gewagte weitere Annahme, dass die beiden darin vorhandenen Acetylene wenig stabile Atomgruppen sind, und dass unter bestimmten Einflüssen das eine Acetylen leicht in das andere sich umwandelt.

Wenn bei den beiden Dibrombernsteinsäuren die Atomgruppe HO_2 an die Stelle von Brom tritt, so hat man zwei verschiedene Dioxybrombernsteinsäuren (Weinsäuren), die eine mit dem Dioxyäthylen von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H(HO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2''$, die andere mit dem isomeren Radical: $\left.\begin{matrix} C_2H_2(HO_2) \\ (HO_2) \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2''$. Vielleicht haben eben hierin die abweichenden Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ihren Grund. — Auch existirt gewiss noch eine zweite Aepfelsäure, welche, wenn die eine das Radical: $\left.\begin{matrix} C_2H_2(HO_2) \\ H \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ enthält, das isomere Radical: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (HO_2) \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ besitzt.

Ganz in gleicher Weise lassen sich die Isomerien der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure erklären. Alle drei enthalten das zweiatomige Radical C_6H_4, welches zu dem zweiatomigen Propylen: C_6H_6, genau in derselben Beziehung steht, wie das Acetylen zum Aethylen. Lösen wir zunächst dieses Propylen, so wie vorhin das Aethylen, in seine näheren Bestandtheile auf, so stellt es sich als Methylen dar, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Aethyl vertreten ist, Propylen (Aethylomethylen): $= \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$. Das Aethyl selbst ist wiederum Methyl, welches eins seiner drei gleichartigen Wasserstoffatome durch Methyl substituirt enthält: Aethyl $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$. Schieben wir diese detaillirtere Formel für jene einfachere Formel des Aethyls in die des Propylens ein, so haben wir als rationellen symbolischen Ausdruck für dieses die Formel: $\left(\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}C_2 \\ H \end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\right)''$. In diesem Radical können nun mit Erhaltung seiner Diatomität je 2 At. Wasserstoff auf viererlei verschiedene Weisen durch je 2 At. Brom u. a. ersetzt oder ohne Substitution ausgeschieden werden, wie sich in folgenden Formeln ausspricht:



Setzt man diese verschiedenen Grössen in den Formeln der Itaconsäure und der isomeren Verbindungen, resp. der Dibrombrenzweinsäuren, an die Stelle von C_6H_4 resp. $C_6H_4Br_2$, so erkennt man leicht, dass nicht weniger als vier isomere Säuren von der Zusammensetzung der Itaconsäure, und eben so viele verschiedene Dibrombrenzweinsäuren existiren. Von diesen sind bis jetzt erst je drei bekannt, die beiden vierten Verbindungen bleiben noch aufzufinden.

Es ist gegenwärtig wohl noch zu früh, darüber eine Meinung auszusprechen, welches jener vier zweiatomigen Radicale in der Itaconsäure, welches in der Citraconsäure u. s. w. enthalten ist. Bis zur Entscheidung dieser Frage müssen erst noch mehr Erfahrungen gesammelt werden, als jetzt vorliegen.

XXXII.

Ueber die chemische Constitution des aus dem Aceton durch nascirenden Wasserstoff erzeugten Alkohols.

Von Hermann Kolbe.

(Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Bd. V, S. 687; 1862.)

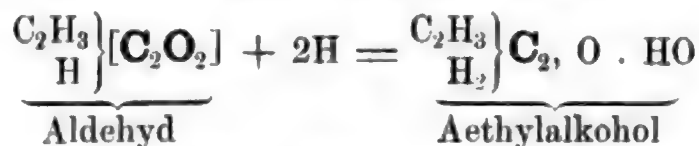
In der neuesten Nummer (48) des chemischen Centralblattes finde ich eine aus den Compt. rend. Bd. LV, S. 53 entnommene Notiz von Friedel[1]) über das Verhalten des wässerigen Acetons gegen Natriumamalgam. Derselbe hat gefunden, dass das Aceton sich hierbei in eine wasserstoffreichere Verbindung von der Zusammensetzung des Propylalkohols verwandelt, von welcher er es unentschieden lässt, ob sie mit demselben identisch oder nur isomer ist, und von der er nachgewiesen hat, dass sie wie die gewöhnlichen Alkohole sich ätherificiren lässt, auch eine Jodverbindung des betreffenden Radicals liefert.

Bezüglich der chemischen Natur und Constitution dieses Körpers halte ich es zwar nicht für unmöglich, dass derselbe mit dem Propylalkohol identisch sein könne, aber für sehr unwahrscheinlich; glaube vielmehr, dass derselbe die Zusammensetzung und Eigenschaften hat, welche ich in meiner vor etwa drei Jahren in den Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 veröffentlichten Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen“ (s. S. 112) dem mit dem Propylalkohol isomeren einfach methylirten Aethylalkohol im Voraus beigelegt habe.

Wenn das Aldehyd: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, welches ich als die Verbindung des Kohlensäureradicals $[C_2O_2]$ mit 1 Atom Methyl und 1 Atom Wasserstoff betrachte, durch nascirenden Wasserstoff in Alkohol übergeht, so geschieht dies, wie in anderen ähnlichen Fällen, durch Wegnahme von 1 Atom Sauerstoff aus dem Radical $[C_2O_2]$,

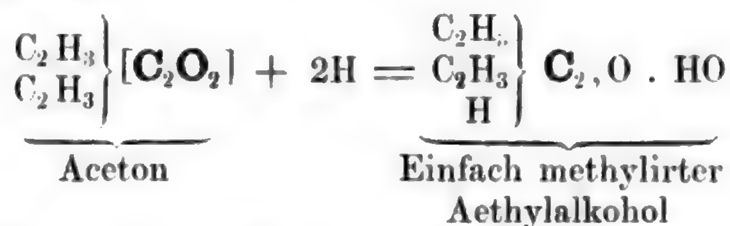
[1]) Vergl. die Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1862, Bd. V, S. 460.

wodurch letzteres in der neuen Verbindung zu existiren aufhört, und durch Eintritt von 1 Atom Wasserstoff, welches sich dem schon vorhandenen einen Wasserstoffatom gleichwerthig zugesellt. Das erzeugte Wasser bleibt als solches mit dem Product verbunden:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aldehyd}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \,.\, HO}_{\text{Aethylalkohol}}$$

Da das Aceton eine dem Aldehyd ganz ähnliche Constitution hat und in seiner Zusammensetzung nur dadurch sich von diesem unterscheidet, dass es an Stelle des einen selbstständigen Wasserstoffatoms des Aldehyds ein zweites Atom Methyl enthält, Aceton $= \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$, so lässt sich erwarten, dass bei Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Aceton der Process ganz gleich verläuft, wie beim Aldehyd:

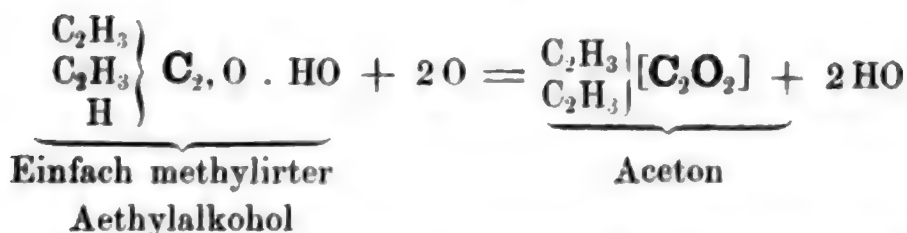


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aceton}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, O \,.\, HO}_{\text{Einfach methylirter Aethylalkohol}}$$

Dieser einfach methylirte Alkohol unterscheidet sich von den normalen Alkoholen und speciell von dem isomeren Propylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O \,.\, HO$, dadurch, dass derselbe nicht, wie diese, zwei selbstständige Wasserstoffatome besitzt, sondern nur ein solches Wasserstoffatom im Radical enthält.

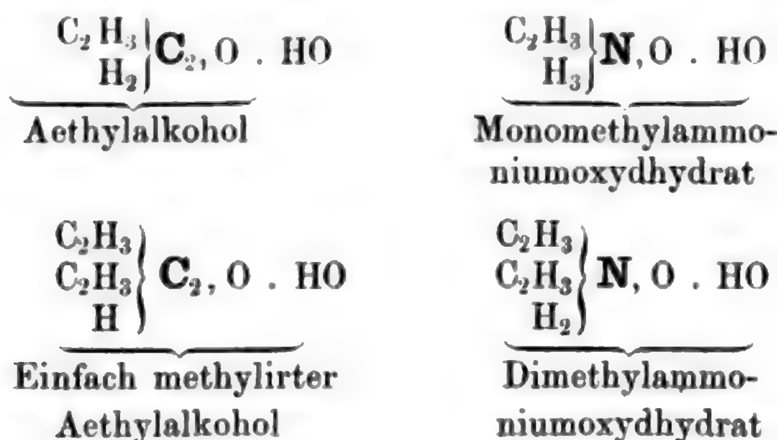
In Folge dieser Zusammensetzung kann dieser neue alkoholartige Körper, wie ich schon Seite 124 hervorgehoben habe, zwar dem Chloräthyl ähnliche Verbindungen, auch Sulfurete und ein Mercaptan, und der Aetherschwefelsäure entsprechende Verbindungen, aber kein Aldehyd und keine zugehörende Säure liefern.

Die Frage, ob der von Friedel aus dem Aceton gewonnene Alkohol wirklich Propylalkohol oder, wie ich vermuthe, einfach methylirter Aethylalkohol ist, lässt sich durch einen einfachen Versuch leicht entscheiden. — Ist die Verbindung Propylalkohol, so wird sie durch Behandlung mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln Propionsäure liefern, ist sie dagegen einfach methylirter Aethylalkohol, so wird Aceton das resultirende Oxydationsproduct sein:



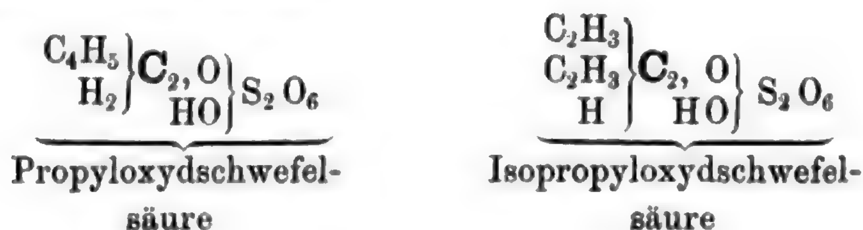
Um nicht Herrn Friedel vorzugreifen, habe ich selbst keine Versuche in dieser Richtung angestellt, möchte denselben jedoch hierdurch veranlassen, das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Wenn das Oxydationsproduct, wie ich glaube, wirklich Aceton ist, so haben wir in der von Friedel entdeckten Verbindung das erste Beispiel der gewiss grossen Körperklasse, welche sich zu den normalen Alkoholen ähnlich verhält, wie etwa Dimethylammoniumoxydhydrat zu Monomethylammoniumoxydhydrat:



und es bleibt dann noch übrig, auch diejenigen alkoholartigen Körper aufzufinden, welche alle Wasserstoffatome durch Methyl oder andere ähnliche Radicale substituirt enthalten, wie ich solche schon Seite 123 bezeichnet habe.

Wenn neben dem eigentlichen Propylen $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ eine isomere Verbindung von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ existirt (vielleicht hat das aus dem Amylalkohol von Reynolds dargestellte Propylen diese Zusammensetzung), so wird dieses Isopropylen bei Behandlung mit Schwefelsäure, die der Propyloxydschwefelsäure isomere Isopropyloxydschwefelsäure liefern:



Aus letzterer würde durch Kochen mit Wasser dann leicht der Isopropylalkohol zu gewinnen sein.

Ich vermuthe, dass die von Pasteur nachgewiesene Verschiedenheit der beiden Amylalkohole ähnlicher Art ist. Wahrscheinlich existiren sogar zwei mit dem Amylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H_2\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2, O . HO$, isomere Verbindungen, nämlich $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2, O . HO$ und $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2, O . HO$, welche beide durch Oxydation voraussichtlich keine Valeriansäure, sondern die gemischten Acetone: $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$ resp. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$ liefern werden. Ich bin eben mit Versuchen in jener Richtung beschäftigt.

XXXIII.

Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure durch Jodphosphor in Pikrammoniumjodid und einige Pikrammoniumsalze;

von Dr. Eduard Lautemann.

(Annalen der Chemie, Bd. 125, S. 1; 1863.)

Uebergiesst man in einer Kochflasche Jodphosphor mit einer heiss gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure, so erhitzt sich die Masse in Folge der lebhaften Reaction bis zum Sieden. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit wird dabei dunkler und ist auf der Höhe der Reaction fast schwarzbraun. Zuletzt, wenn fast aller Jodphosphor zerstört ist und Phosphorwasserstoff anfängt sich zu entwickeln, nimmt sie wieder eine hellere, lichtbraune Färbung an. Die Flasche wird jetzt mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, und einerseits mit einem Kühlapparat, andererseits mit einem Kohlensäure-Entwickelungsapparat verbunden, worauf man Wasser und überschüssige Jodwasserstoffsäure abdestillirt. Durch den Kohlensäurestrom wird die Entzündung des aus dem überschüssigen Jodphosphor in ziemlicher

Menge erzeugten Phosphorwasserstoffs und die dadurch leicht geschehende Zertrümmerung des Gefässes verhindert.

Wenn die Flüssigkeit auf diese Weise hinreichend concentrirt ist, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse glänzender, schwach gelblich gefärbter Krystallnadeln, welche oft eine bedeutende Länge haben. Die Krystalle sind das Trijodid eines neuen dreiatomigen Ammoniums, welches ich, um seine Beziehung zur Pikrinsäure anzudeuten, Pikrammonium nenne. Es ist für das Gelingen der Operation nothwendig, dass der Jodphosphor einen beträchtlichen Ueberschuss an Phosphor enthält, damit alles Jod, welches bei der Reaction ausgeschieden wird, Phosphor finde, mit welchem es sich wieder vereinigen kann. Wenn nämlich die Flüssigkeit freies Jod enthält, so krystallisirt nichts aus. In diesem Fall erwärmt man die dunkle Lösung, giesst sie auf eine neue Quantität Jodphosphor, welcher viel überschüssigen Phosphor enthält, und schüttelt sie mit diesem, worauf die flüssige Masse beim Erkalten krystallisirt.

Am besten wendet man einen Jodphosphor an, welcher auf 100 Grm. Jod statt der berechneten 11,5 Grm. etwa 20 Grm. Phosphor enthält.

Pikrammoniumjodid. — Die Reindarstellung dieses Salzes aus jener Krystallmasse geschieht am besten auf die Weise, dass man die von der sauren Mutterlauge durch Abtropfen möglichst befreiten Krystalle mit einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt wäscht, darauf in absolutem Alkohol auflöst und die filtrirte Lösung im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eindampft. Die erhaltenen fast farblosen Krystalle wurden gepulvert, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zur Analyse benutzt.

0,5650 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,300 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser.

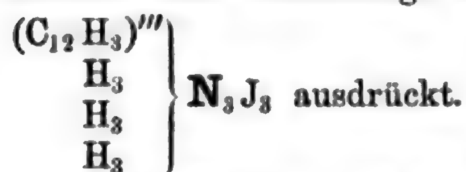
0,356 Grm. mit Aetzkalk geglüht, gaben durch Fällung der salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,498 Grm. Jodsilber.

0,717 Grm. gaben bei Anwendung der Dumas'schen Stickstoffbestimmung 48,7 CC. Stickstoff von 0° C. und 760mm Druck, entsprechend 0,061 Grm. oder 8,5 Proc. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich eine Zusammensetzung, welche mit der Formel $C_{12}H_{12}N_3J_3$ gut übereinstimmt.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	14,2	14,4
H_{12}	12	2,4	2,8
N_3	42	8,3	8,5
J_3	381	75,1	75,5
	507	100,0	

Diese Verbindung lässt sich demnach als das Trijodid eines Triammoniums betrachten, welches an der Stelle von drei Atomen Wasserstoff das dreiatomige Radical ($C_{12}H_3$) enthält, wie die Formel



$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_3)''' \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} \mathbf{N}_3 J_3$$ ausdrückt.

Der Pikrinsäure: $HO . C_{12}H_2(NO_4)_3O$ werden also die 14 Atome Sauerstoff durch die Jodwasserstoffsäure entzogen, sie nimmt dafür 6 Atome Wasserstoff und 3 Atome Jodwasserstoff auf:



$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 23\,HJ = C_{12}H_{12}N_3J_3 + 14\,HO + 20\,J$$

Aus jener Gleichung ist ersichtlich, dass von dem Jod des zu verwendenden Jodphosphors nur ein verhältnissmässig kleiner Theil in die Verbindung tritt. Da es der aus dem Jodphosphor durch Wasser erzeugte Jodwasserstoff ist, welcher die Reduction bewirkt, und da das ausgeschiedene Jod bei Gegenwart von überschüssigem Phosphor sofort wieder Jodphosphor resp. Jodwasserstoff erzeugt, so ist einleuchtend, dass es zur Umwandlung der Pikrinsäure in das Jodid des neuen Triammoniums einer verhältnissmässig nur kleinen Quantität, nämlich auf 1 Aeq. Pikrinsäure 4 Aeq. Jod in Form von Jodphosphor bedarf. Ich habe es unterlassen, genau festzustellen, ob diese kleine Quantität Jod bei überschüssigem Phosphor wirklich genügt, um bei hinreichend langer Behandlung die Pikrinsäure vollkommen in Jodpikrammonium zu verwandeln. Dagegen habe ich gefunden, dass statt der aus obiger Gleichung berechneten 23 Atome Jod die Hälfte davon in Vereinigung mit überschüssigem Phosphor zur Vollendung der Zersetzung ausreicht. Man hat dann schliesslich immer noch einen grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in der Mutterlauge, woraus das Pikrammoniumjodid krystallisirt.

Es gelingt nicht, dieses Trijodid aus Wasser umzukrystallisiren. Während es nämlich aus jodwasserstoffsäurehaltiger Lösung leicht krystallisirt, ist es in reinem Wasser so leicht löslich, dass es an der Luft zerfliesst. Zudem wird die wässerige Lösung beim Eindampfen zersetzt. Auch in Alkohol ist es löslich; durch Aether, in welchem es nicht löslich ist, wird es aus der alkoholischen Lösung als harzartige Masse gefällt.

Die Verbindungen des Pikrammoniums widerstehen nicht den schwächsten Oxydationsmitteln. Das feste reine Trijodid zersetzt sich beim Aufbewahren auch in gut verschlossenen Gefässen, besonders am Licht; es färbt sich braun und wird harzartig.

Platinchlorid wird von der mässig concentrirten wässerigen Lö-

sung unter Ausscheidung von Platin reducirt. Ein Tropfen Eisenchlorid bringt in sehr concentrirter Lösung des Jodids einen aus prachtvoll stahlblau glänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, welcher sich in Wasser mit königsblauer Farbe löst. In einer verdünnten Lösung bewirkt Eisenchlorid nur eine intensiv blaue Färbung; die Farbe ist nicht beständig, sie geht bei längerem Stehen in Violett über, und schliesslich tritt Entfärbung ein unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Aus der wässerigen Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd alles Jod als Jodsilber ausgefällt, aber zugleich auch metallisches Silber reducirt, so dass sich auf diese Weise das Jod nicht bestimmen lässt. Die über dem Jodsilber stehende Flüssigkeit ist intensiv blau.

Uebergiesst man das Jodid mit verdünnter Salpetersäure und dampft bei ganz gelinder Wärme ein, so bräunt sich die Flüssigkeit; bei einer gewissen Concentration findet schwache Gasentwicklung statt und braune Krystalle scheiden sich aus. Trocknet man dieselben unter dem Exsiccator und fügt ihnen dann einen Tropfen Wasser zu, so gewinnen sie das Aussehen der mit Eisenchlorid erzeugten Nadeln und lösen sich ebenfalls mit intensiv blauer Farbe in mehr Wasser auf.

Alle Versuche, das Pikrammoniumoxydhydrat oder das Triamin zu isoliren, scheiterten bis jetzt an seiner leichten Oxydirbarkeit. Wird das Trijodid mit Kalilauge übergossen, so bräunt es sich schon in der Kälte; beim Kochen scheiden sich braune Flocken aus unter Ammoniakentwicklung. Die concentrirte Lösung färbt sich durch einen Tropfen Ammoniak tief dunkelgrün; später scheiden sich braune Flocken aus, wobei die grüne Farbe verschwindet. Die verdünnte Lösung des Trijodids wird durch sehr wenig Ammoniak blau gefärbt.

Ich habe von den Verbindungen des Pikrammoniums noch folgende untersucht.

Schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} \mathbf{N}_3 J, O_2 . S_2O_6 + 4\,HO$ — Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Trijodids mit verdünnter Schwefelsäure und lässt diese Mischung, am besten unter dem Exsiccator, stehen, so scheiden sich sehr gut ausgebildete, glänzende, octaëdrische Krystalle von hell bernsteingelber Farbe aus, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Es lässt sich wie das Jodid schwer aus Wasser umkrystallisiren. Man reinigt die Krystalle am besten durch Abwaschen mit

absolutem Alkohol. Die Analyse der unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen:

0,6979 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4785 Grm. Kohlensäure und 0,2951 Grm. Wasser.

0,5062 Grm. gaben 0,3079 Grm. schwefelsauren Baryt (s. S. 402).

0,3742 Grm. gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk, Neutralisation mit Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,2255 Grm. Jodsilber.

0,389 Grm. gaben nach Dumas' Methode 34 CC. Stickstoff von 0° C. bei 760mm Druck.

0,664 Grm. verloren bei 100° C. 0,062 Grm. Wasser.

Der hieraus berechnete Procentgehalt, 9,4 Proc., passt gut zu der Formel: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_3, JO_2 . S_2O_6 + 4\,HO$.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	18,8	18,6
H_{16}	16	4,1	4,1
N_3	42	10,9	10,9
J	127	32,9	32,5
S_2	32	8,3	8,3
O_{12}	96	25,6	—
	385	100,0	

Saures schwefelsaures Pikrammonoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}\mathbf{N}_3, \left.\begin{matrix}O_3\\HO\end{matrix}\right\}$. $2\,S_2O_6$. — Aus der absolut-alkoholischen Lösung des Trijodids fällt verdünnte Schwefelsäure das jodfreie Salz als grauweisse flockige Masse. Es wird wiederholt mit absolutem Alkohol gewaschen, und hernach im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist in Wasser leicht löslich und setzt sich beim Verdunsten der Lösung in Krystallen ab. Doch erleidet es dabei durch Oxydation eine partielle Zersetzung:

0,3715 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,311 Grm. Kohlensäure und 0,1445 Grm. Wasser.

0,304 Grm. gaben 0,449 Grm. schwefelsauren Baryt (s. S. 402).

0,283 Grm. gaben 29,9 CC. Stickstoff von 0° unter 760mm Druck = 0,0375 Grm. Stickstoff.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	22,5	22,6
H_{13}	13	4,1	4,3
N_3	42	13,1	13,1
S_4	64	20,0	20,2
O_{16}	128	40,3	—
	319	100,0	

Saures phosphors. Pikrammonjoddioxyd: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_3,\left.\begin{matrix}JO_2\\HO\end{matrix}\right\}$. $PO_5 + 4\,HO$. — Man erhält dieses Salz durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung des Trijodids mit wässeriger dreibasischer Phosphorsäure. Es scheidet sich nach einiger Zeit in ähnlichen Krystallen ab, wie das schwefelsaure jodhaltige Salz, und wie dieses auch mit 4 At. Krystallwasser, welche es bei 100° C. verliert.

Die zur nachstehenden Analyse verwandte Substanz ist mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0,350 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2407 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

0,356 Grm. verloren bei 100° C. 0,034 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit obiger Zusammensetzung gut überein:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	18,6	18,6
H_{17}	17	4,4	4,7
N_3	42	10,9	—
J	127	32,9	—
P	32	8,3	—
O_{12}	96	24,9	—
	386	100,0	

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Aus der alkoholischen Lösung des Trijodids schlägt Phosphorsäure ebenso wie Schwefelsäure jodfreies Salz nieder, auch hat der Niederschlag grosse Aehnlichkeit mit dem S. 401 beschriebenen sauren schwefelsauren Salz. Er unterscheidet sich von diesem wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Durch Zusatz von viel Phosphorsäure verwandelt es sich in eine harzige Masse.

Dieser Phosphorsäure enthaltende Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure; aus der Lösung krystallisirt hernach eine salzsäurehaltige Verbindung in prachtvollen atlasglänzenden Nadeln.

In den oben beschriebenen schwefelsauren Salzen lässt sich die Schwefelsäure nicht einfach durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmen, weil stets ein Theil des schwefelsauren Baryts in Auflösung gehalten wird. Die Schwefelsäurebestimmungen sind deshalb auf die Weise ausgeführt, dass die Substanz mit kohlensaurem Natron ge-

mischt, in einer Röhre im Sauerstoffstrom erhitzt und hernach die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryum gefällt wurde.

Mit der Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigt, hoffe ich in nächster Zeit auch Einiges über die Substanzen, welche durch Einwirkung von Eisenchlorid und Salpetersäure auf Pikrammoniumtrijodid entstehen, mitzutheilen.

XXXIV.

Ueber die Reduction der Chinasäure zu Benzoësäure und die Verwandlung derselben in Hippursäure im thierischen Organismus;

von Demselben.

(Annalen der Chemie, Bd. 125, S. 9; 1863.)

Schmilzt man Chinasäure mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Jodwasserstoffsäure in ein Glasrohr ein und erhitzt 2 bis 3 Stunden auf 115 bis 120° C., so erstarrt der durch ausgeschiedenes Jod schwarzbraun gefärbte Röhreninhalt krystallinisch. Die Röhre zeigt beim Oeffnen keine Spannung. Sammelt man die Masse auf einem Filter, wäscht einigemal mit destillirtem Wasser aus, löst in Wasser und kocht zur Vertreibung des anhängenden Jods kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten der hinlänglich concentrirten Lösung Benzoësäure in so eigenthümlichen Formen ab, dass man versucht ist, sie für einen anderen Körper zu halten. Oft ist es ein Gewebe eigenthümlich baumförmig gruppirter Faden, die das Gefäss wie Gallerte erfüllen. Bereitet man mit dieser Säure das Kalksalz, so krystallisirt dasselbe wie das der reinen Benzoësäure in den charakteristischen atlasglänzenden Nadeln. Die aus dem Salz abgeschiedene Benzoësäure zeigt alle Eigenschaften der reinen Säure, schmilzt bei 121,5°, krystallisirt in denselben Formen, sublimirt unzersetzt und verbreitet dabei den die Benzoësäure charakterisirenden Geruch; auch ergab die Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Benzoësäure übereinstimmen.

0,2405 Grm. unter dem Exsiccator getrocknet gaben 0,607 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	68,9	68,8
H_6	6	4,9	5,1
O_4	32	27,2	—
	122	100,0	

Bringt man in einer Retorte 2 Aeq. Jod mit 1 Aeq. Phosphor zusammen und übergiesst 4 Aeq. des so gebildeten wieder erkalteten rohen Jodphosphors mit 1 Aeq. Chinasäure, welche in so viel Wasser gelöst ist, dass die Lösung syrupartig erscheint, und erwärmt dann mit einer kleinen Spirituslampe, so tritt bald eine heftige Reaction ein, Ströme von Jodwasserstoff entweichen und Wasser destillirt über. Nach einiger Zeit scheidet das übergehende Wasser Krystalle von Benzoësäure aus, auch der Hals der Retorte bedeckt sich damit. Der Jodphosphor ist zum grössten Theil verschwunden und die Reaction ist dann als beendigt anzusehen. Die Temperatur steigt während der ganzen Operation nicht über 140°. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Retorte in eine fettartige, krystallinische Masse verwandelt, welche mit wenig Wasser angerührt und mit Aether geschüttelt wird. Der schwach gelb gefärbte Aether lässt nach dem Verdunsten unreine Benzoësäure in eigenthümlichen kugeligen Formen zurück, welche die Consistenz und das Ansehen eines harten Fettes haben. Uebergiesst man diese mit Wasser und erhitzt zum Sieden, so schmilzt sie zu einem klaren Oel, welches sich allmälig unter Aushauchung eines eigenthümlich sauren Geruchs in Wasser löst, indem es eine geringe Menge einer harzigen Substanz zurücklässt. Diese Lösung scheidet die Benzoësäure ebenfalls nicht gleich in den charakteristischen Formen ab. Die ausgeschiedenen rein weissen Krystalle geben nach dem Trocknen unter dem Exsiccator bei der Analyse immer einen um 1 bis 2 Proc. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Durch einfaches Umkrystallisiren lässt sich die Substanz nicht reinigen. Stellt man aber das Kalksalz dar und krystallisirt dasselbe einigemal um, indem man das sich zuerst Ausscheidende jedesmal verwirft, so zeigt die aus diesem abgeschiedene Säure alle Eigenschaften der reinen Benzoësäure.

0,33 Grm. gaben 0,826 Grm. Kohlensäure und 0,1522 Grm. Wasser. Also 68,5 Proc. Kohlenstoff und 5,1 Proc. Wasserstoff. Die Benzoësäure verlangt 68,9 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Wasserstoff.

Die Ausbeute [1]), welche man bei der Reduction der Chinasäure mit Jodphosphor an Benzoësäure erhält, ist nahezu die theoretische. 15 Grm. Chinasäure müssten der Rechnung nach 9,5 Grm. Benzoësäure geben; sie lieferten 8,5 Grm. davon in dem Zustande, wie sie nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt.

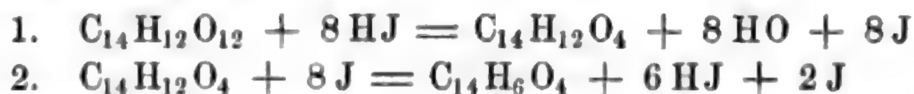
Betrachtet man die Formeln der Chinasäure und Benzoësäure:



$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_{12}}_{\text{Chinasäure}} \qquad \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}}$$

so sieht man, dass die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure eine verschiedene sein kann, dass sie zunächst spaltend wirken kann, indem sie 6 Atome Wasser von der Chinasäure ablöst und sie in Oxybenzoësäure verwandelt, welche letztere dann zu Benzoësäure reducirt wird. Verläuft die Reaction in dieser Weise, so muss man auch durch andere spaltende oder Wasser entziehende Agentien die Chinasäure direct in Oxybenzoësäure überführen können. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ergaben ein negatives Resultat; die Chinasäure konnte mit keinem der bekannteren Wasser entziehenden Mittel in obiger Weise verändert werden.

Die Chinasäure kann durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs auch so verändert werden, dass durch den Jodwasserstoff zunächst 8 At. Sauerstoff aus der Verbindung eliminirt werden, und dass das ausgeschiedene Jod mit den 6 Atomen Wasserstoff der Verbindung Jodwasserstoff regenerirt.



$$1.\quad C_{14}H_{12}O_{12} + 8\,HJ = C_{14}H_{12}O_4 + 8\,HO + 8\,J$$
$$2.\quad C_{14}H_{12}O_4 + 8\,J = C_{14}H_6O_4 + 6\,HJ + 2\,J$$

Verläuft die Reaction in dieser Art, so muss man sie in der ersten Phase einhalten können, wenn man ein Agens hinzubringt, welches die Einwirkung des Jods verhindert. Ich schloss zu diesem Zweck Chinasäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor [2]) in ein

---

[1]) Dass Beziehungen zwischen der Chinasäure und Benzoësäure existiren, ist schon durch frühere Versuche von Wöhler angedeutet, welcher Benzoësäure unter den Destillationsproducten der Chinasäure fand (Annalen der Chemie, Bd. XLV, S. 354 und Bd. LI, S. 146).

[2]) Ich kann den Zusatz von Phosphor zu Substanzen, welche man mit Jodwasserstoffsäure reduciren will, als eine wesentliche Verbesserung der Methode empfehlen. Ist das Product der Reduction krystallisirbar, so scheidet es sich augenblicklich in ungefärbten Krystallen aus und ist nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse rein. Durch den Phosphor wird die Einwirkung des Jods auf die organische Substanz völlig verhindert. Ich habe die Güte dieser Verbesserung an verschiedenen durch Jodwasserstoff reducirbaren Körpern, z. B. Traubensäure, Aepfelsäure u. a., erprobt.

Rohr ein und erhitzte längere Zeit auf 140°. Es wurde im Laufe der Reaction kein Jod ausgeschieden; die concentrirte Flüssigkeit schied einen ölartigen Körper ab, welcher beim Erkalten der Röhre wie der wässerige Theil krystallinisch erstarrte. Die Untersuchung dieser Substanz ergab in der That einen höheren Wasserstoffgehalt als die Zusammensetzung der Benzoësäure verlangt. Doch ist sie noch nicht so weit beendigt, dass ich mich mit Sicherheit darüber aussprechen könnte.

Da sich die Chinasäure mit solcher Leichtigkeit in der Retorte in Benzoësäure verwandeln lässt, so lag es nahe zu versuchen, ob dieselbe im thierischen Organismus zu Benzoësäure reducirt und in Hippursäure übergeführt werde.

Ich nahm zu diesem Zweck am Abend 8 Grm. chinasauren Kalk, sammelte den am folgenden Morgen gelassenen Harn, versetzte ihn mit Kalkmilch, kochte auf, filtrirte vom Kalkniederschlag ab, concentrirte das Filtrat durch Eindampfen und versetzte es mit Salzsäure. Es schieden sich so 2,2 Grm. rohe Hippursäure aus; 200 CC. des am Nachmittag gelassenen Harns enthielten noch 1,1 Grm. Hippursäure.

Ein anderer kräftiger Mann nahm am Abend dieselbe Quantität chinasauren Kalk; es fanden sich in seinem Morgenharn 2,7 Grm. Hippursäure. Ein dritter, welcher ebenfalls die Menge Kalksalz am Abend nahm, hatte noch in 300 CC. des am folgenden Nachmittag gelassenen Harns 1,7 Grm. Hippursäure. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass Chinasäure zu den Substanzen gehört, welche im thierischen Organismus in Hippursäure übergeführt werden.

Die Hippursäure wurde analysirt:

0,4275 Grm. gaben 0,9435 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	60,3	60,0
H_9	9	5,0	5,3
N	14	7,8	—
O_6	48	26,9	—
	179	100,0	

Nachdem die Chinasäure von Zwenger und Siebert[1]) in dem Heidelbeerkraut in ziemlicher Menge gefunden ist, halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dass sie auch in verschiedenen Gräsern vorkommt, und dass der grosse Hippursäuregehalt des Harns Gras fressender Kühe von der Chinasäure herrührt.

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 108.

XXXV.

Verhalten der zusammengesetzten Aether gegen Jodwasserstoffsäure;

von Demselben.

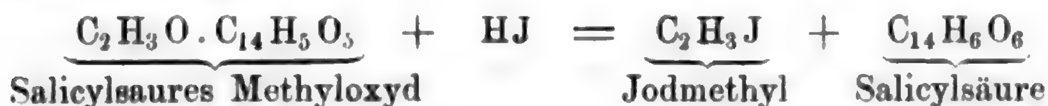
(Annalen der Chemie, Bd. 125, S. 13; 1863.)

Leitet man in Gaultheriaöl einen raschen Strom von Jodwasserstoffsäure, so wird dieselbe unter Wärmeentwicklung absorbirt. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Trennt man die Krystalle von dem flüssig gebliebenen Theil und krystallisirt aus Wasser um, so überzeugt man sich leicht, dass sie nichts als Salicylsäure sind.

0,363 Grm. gaben nach der Verbrennung 0,8083 Grm. Kohlensäure und 0,1450 Grm. Wasser; hieraus berechnen sich 60,7 Proc. Kohlenstoff und 4,4 Proc. Wasserstoff.

Die Salicylsäure enthält 60,8 Proc. Kohlenstoff und 4,3 Proc. Wasserstoff. — Erwärmt man die von der Salicylsäure abgegossene Flüssigkeit im Wasserbad, so destillirt eine farblose Flüssigkeit über, welche in allen Eigenschaften mit dem Jodmethyl übereinstimmt.

Das Gaultheriaöl wird also in folgender Weise durch Jodwasserstoffsäure zerlegt:



$$\underbrace{C_2H_3O\,.\,C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsaures Methyloxyd}} + HJ = \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} + \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}}$$

Dieselbe Zerlegung erfährt benzoësaures Methyloxyd. Dem valeriansauren Aethyloxyd konnten nach der Behandlung mit Jodwasserstoff bedeutende Quantitäten Valeriansäure durch Schütteln mit Alkali entzogen werden.

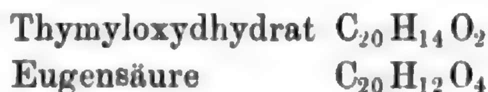
XXXVI.

Ueber Eugetinsäure, eine neue aus dem Nelkenöl dargestellte Säure;

von Dr. H. Scheuch.

(Annalen der Chemie, Bd. 125, S. 14; 1863.)

Die auffallende Aehnlichkeit, welche die Eugensäure, der Hauptbestandtheil des ätherischen Nelkenöls, in ihren Eigenschaften und chemischem Verhalten mit dem Thymyloxyhydrat (Thymol), sowie mit dem homologen Kresyl- und Phenyloxydhydrat besitzt, lässt erwarten, dass sie bei Behandlung mit Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre sich ähnlich verhalten werde, wie Kolbe und Lautemann[1]) von jenen anderen Verbindungen unlängst nachgewiesen haben. Fasst man rein empirisch das Zusammensetzungsverhältniss ins Auge, in welchem das Thymyloxydhydrat zu der Eugensäure steht, so erkennt man, dass die Eugensäure bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen 2 Atome Wasserstoff weniger und 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als das Thymyloxydhydrat:



Thymyloxydhydrat $C_{20}H_{14}O_2$
Eugensäure $C_{20}H_{12}O_4$

Da die aus dem Thymyloxydhydrat durch Behandlung mit Natrium im Kohlensäurestrom hervorgehende Thymotinsäure nach der Formel $C_{22}H_{14}O_6$ zusammengesetzt ist, so müsste aus der Eugensäure bei gleicher Behandlung eine Säure von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{12}O_8$ hervorgehen. Ich habe es auf den Rath des Herrn Professor Kolbe unternommen, die Eugensäure in dieser Richtung zu untersuchen.

Im Verlaufe dieser Untersuchung überzeugte ich mich, dass die nach dem gewöhnlichen Verfahren (nämlich durch Kochen des Nelkenöls mit überschüssiger Natronlauge zur Vertreibung des darin vorhandenen Kohlenwasserstoffs, Fällen mit Salzsäure und Rectification des ausgeschiedenen, wiederholt mit Wasser geschüttelten Oeles) gereinigte Eugensäure nicht ganz rein ist, sondern Salicylsäure

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXV, S. 201 ff.; s. auch oben S. 185.

aufgelöst enthält. Ihre Anwesenheit in dem rohen Nelkenöl lässt sich leicht nachweisen, wenn man dasselbe mit einer wässerigen, ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak schüttelt, die wässerige Salzlösung von dem Oel möglichst gut trennt und hernach, unter öfterer Erneuerung des verdampfenden kohlensauren Ammoniaks durch Eintragen von kleinen Stückchen des Salzes, durch Erhitzen concentrirt, und die von noch ausgeschiedenem Oel schliesslich abfiltrirte klare Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt. Bei hinreichender Concentration sieht man sofort Salicylsäurekrystalle sich ausscheiden; bei grösserer Verdünnung erkennt man die Anwesenheit dieser Säure leicht aus der tief violetten Farbe, welche ein Tropfen Eisenchloridlösung darin hervorbringt.

Da ich vermuthete, dass die Salicylsäure theilweise in Form eines Aethers in dem Nelkenöl vorhanden sei, so habe ich die durch anhaltendes Kochen des Nelkenöls mit Natronlauge von dem Kohlenwasserstoff befreite, und hernach durch verdünnte Salzsäure gefällte rohe Eugensäure, worin nun die vorher ätherificirte Salicylsäure aufgelöst enthalten war, wiederholt und so oft mit neuen Mengen kohlensaurer Ammoniaklösung geschüttelt, bis zuletzt keine Salicylsäure mehr davon ausgezogen wird, wovon man sich auf die vorhin angegebene Weise mittelst Eisenchlorid leicht überzeugt.

Um die Trennung der wässerigen Salzlösung von dem damit geschüttelten Oel möglichst gut und ohne zu grossen Zeitverlust zu bewirken, stellt man den die trübe Mischung enthaltenden Cylinder in ein hohes Gefäss mit kaltem Wasser und erhitzt dieses dann bis nahe zum Sieden. Hierbei trennen sich die beiden Flüssigkeiten, und die untere klare wässerige Schicht lässt sich durch einen Heber oder durch Aufsaugen leicht von dem obenauf schwimmenden Oel trennen. Ich habe aus dieser alkalischen, durch Eindampfen concentrirten Salzlösung durch Fällen mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Substanz aus wenig siedendem Wasser eine hinreichende Menge reiner Salicylsäure erhalten, um die Identität auch durch die Analyse festzustellen.

0,355 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom, 0,7915 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	60,9	60,9
H_6	6	4,3	4,5
O_6	48	34,8	—
	138	100,0	

Die von der Salicylsäure so befreite dunkel gefärbte Eugensäure wird zunächst wiederholt mit reinem Wasser geschüttelt, darauf mechanisch so viel wie möglich vom Wasser befreit und destillirt. Zuerst geht unter einigem Stossen Wasser über, worauf die Siedetemperatur rasch steigt. Wenn dieselbe nahezu 250° C. erreicht hat und die Siedetemperatur anfängt constant zu bleiben, wird die Vorlage gewechselt. Was nun übergeht, ist reine Eugensäure. Mit diesem Producte sind die nachfolgenden Versuche angestellt.

In etwa 50 Grm. dieses Oeles, welche sich in einer geräumigen mit Kühlapparat verbundenen tubulirten Retorte befanden, habe ich in kleinen Antheilen nach und nach 3 Grm. Natrium unter beständigem Durchleiten eines raschen Stroms trockner Kohlensäure eingetragen. Die letzten Stücke Natrium lösen sich langsam und schwieriger, und es muss daher das Oel zuletzt erwärmt werden. Das Erwärmen muss jedoch mit einiger Vorsicht geschehen, weil, wenn die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit Natrium gesättigt ist, sie durch zu starkes Erwärmen leicht eine weitergehende Zersetzung erfährt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht räthlich, eine relativ grössere Menge Natrium als angegeben anzuwenden.

Das Product erstarrt beim nachherigen Erkalten zu einer festen Masse, welche, ausser unzersetzter freier Eugensäure, eugenoxydkohlensaures Natron: $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_3 \\ NaO \end{matrix}\right\} . C_2O_4$ und das isomere Natronsalz der gebildeten neuen Säure enthält, welche ich **Eugetinsäure** nenne, nämlich: $NaO . (C_{20}H_{11}O_4)[\mathbf{C_2O_2}]O$.

Um hieraus die Eugentinsäure abzuscheiden, wird der erkaltete Retorteninhalt mit Wasser übergossen, durch Eintauchen der Retorte in heisses Wasser erhitzt und in kleinen Antheilen mit Salzsäure versetzt, bis Alles flüssig geworden ist und die Masse deutlich sauer reagirt. Durch die Salzsäure wird das eugenoxydkohlensaure Natron unter Kohlensäureentbindung in Chlornatrium und Eugensäure zersetzt, welche sich in grosser Menge als Oel abscheidet. Dieselbe hält zugleich die aus dem eugetinsauren Natron abgeschiedene Eugentinsäure in Lösung.

Die Trennung dieser Säure von dem Oel geschieht gerade so, wie vorhin von der Salicylsäure angegeben ist, durch wiederholtes Schütteln mit wässerigem kohlensaurem Ammoniak, Eindampfen dieser wässerigen Lösung unter öfterem Zusatz von festem kohlensaurem Ammoniak, Ansäuern der concentrirten klar filtrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren der nach Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibenden krystallinischen

Subtsanz aus siedendem Wasser, wenn es nöthig ist mit Zusatz von etwas eisenfreier gereinigter Thierkohle.

Die Eugetinsäure krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in langen dünnen farblosen Prismen aus. Sie schmilzt bei 124° C., ist in kaltem Wasser sehr wenig, viel leichter in heissem Wasser löslich; von Alkohol und Aether wird sie reichlich aufgenommen. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer.

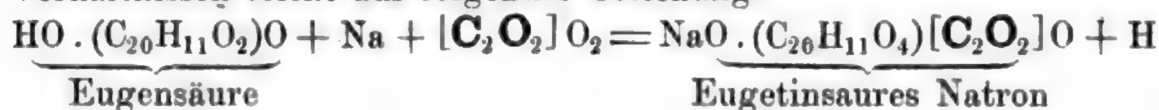
Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gab folgendes Resultat:

0,2065 Grm. mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,4805 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{22}	132	63,5	63,4
H_{12}	12	5,8	5,9
O_8	64	30,7	—
	208	100,0	

Die Eugetinsäure hat demnach ganz die erwartete Zusammensetzung. — Offenbar ist die Eugensäure die Oxyverbindung des noch unbekannten, zwei Atome Wasserstoff weniger als das Thymol enthaltenden Oxydhydrats: $HO.(C_{20}H_{11})O$, und steht zu diesem in gleicher Beziehung wie Oxyphensäure zur Phenylsäure. Betrachtet man sie in diesem Sinne nach der Formel: $HO.(C_{20}H_{11}O_2)O$ zusammengesetzt, so erklärt sich die Bildung der Eugetinsäure unter obigen Verhältnissen leicht aus folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO.(C_{20}H_{11}O_2)O}_{\text{Eugensäure}} + Na + [\mathbf{C_2O_2}]O_2 = \underbrace{NaO.(C_{20}H_{11}O_4)[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Eugetinsaures Natron}} + H$$

Die Eugetinsäure stimmt auch darin mit der Thymotinsäure und den dieser homologen Säuren überein, dass sie beim Erhitzen wieder in die beiden Verbindungen zerfällt, aus denen sie entstanden ist, nämlich in Kohlensäure und Eugensäure. — Wie jene wird sie in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid intensiv, und zwar fast genau wie die Thymotinsäure tief königsblau gefärbt. Durch diese Färbung lassen sich die kleinsten Quantitäten davon entdecken, und leicht auch der Zeitpunkt bestimmen, wo die mit Natrium und Kohlensäure behandelt gewesene Eugensäure durch Schütteln mit kohlensaurem Ammoniak von Eugetinsäure ganz befreit ist.

Die Ausbeute von Eugetinsäure ist immer sehr gering, und ich habe deshalb Salze derselben nicht untersucht.

XXXVII.

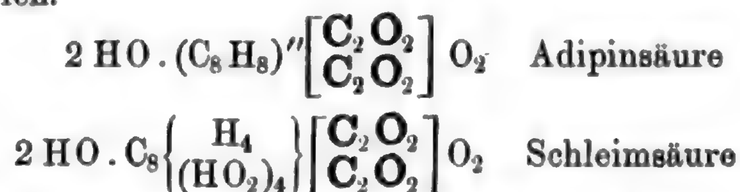
Ueber Umwandlung der Schleimsäure in Adipinsäure.

Vorläufige Notiz;

von Alexander Crum-Brown.

(Annalen der Chemie, Bd. 125, S. 19; 1863.)

Der grosse Sauerstoffgehalt der Schleimsäure lässt vermuthen, dass diese Säure zur Klasse der Oxysäuren gehört, und dass sie eben so wie die Weinsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure zu einer sauerstoffärmeren Säure reducirbar sein möchte. Wenn es gelänge, der Schleimsäure auf diese Weise 8 Atome Sauerstoff zu entziehen, so würde eine Säure resultiren von der Zusammensetzung der im reinen Zustande bis jetzt noch unbekannten Adipinsäure, und würde man die Schleimsäure dann vielleicht als Tetraoxyadipinsäure betrachten dürfen.



$$2\,HO\,.\,(C_8H_8)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 \quad \text{Adipinsäure}$$

$$2\,HO\,.\,C_8\left\{\begin{matrix}H_4\\(HO_2)_4\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 \quad \text{Schleimsäure}$$

Ich habe in der Absicht, hierüber Aufschluss zu erhalten, auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe einige Versuche angestellt, von deren Ergebniss ich vorläufig hier eine kurze Notiz gebe.

Frisch dargestellte Schleimsäure wurde in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 20 Stunden lang mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine reichliche Menge Gas, welches sich als fast reine Kohlensäure auswies; der flüssige Inhalt der Röhre wurde mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt; aus der vom Jodblei und phosphorigsaurem Bleioxyd abfiltrirten Lösung wurde nur wenig eines löslichen Bleisalzes erhalten, welches nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine saure Flüssigkeit lieferte, woraus sich beim Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure die Säure in Krystallen absetzte. Durch Umkrystallisiren gereinigt, erhielt ich sie in weissen zarten

Schuppen. Sie schmilzt bei 145° C. und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen, ohne Rückstand zu hinterlassen. Sie bildet mit den Alkalien, alkalischen Erden, Blei und Kupfer lösliche Salze. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Eisenchlorid röthlich, durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt.

Ich habe von dem Silbersalze eine Silberbestimmung gemacht.

0,2613 Grm. gaben 0,157 Grm. Silber, 60,08 Proc. entsprechend.

Aus der Zusammensetzung des adipinsauren Silberoxyds:

$2\,AgO\,.\,C_{12}H_8O_6$ berechnen sich 60,0 Proc. Silber.

Hiernach scheint es, dass die Schleimsäure durch Jodwasserstoff zu Adipinsäure reducirt wird.

Ich habe bis jetzt verhältnissmässig immer nur wenig davon bekommen, vielleicht weil sie bei ihrer Bildung eine weitere Zersetzung erfährt, woraus sich zugleich das Auftreten der grossen Menge Kohlensäure erklären würde.

XXXVIII.

Ueber die Erzeugung von salpetriger Säure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff;

von Hermann Kolbe.

(Sitzungsberichte der königl. Bayerischen Akad. der Wissenschaften 1863, S. 292.)

Vor zwei Jahren habe ich in den Annalen der Chemie (Bd. 119. S. 176; s. oben S. 278) eine kurze Notiz über die Erzeugung von salpetriger Säure beim Verbrennen von Wasserstoff in stickstoffhaltigem Sauerstoff veröffentlicht. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde damals von Prof. Böttcher aus Frankfurt auf der Naturforscher-Versammlung zu Speier in Zweifel gezogen. Dies hat mich veranlasst, in Gemeinschaft mit Baron v. Oefele die Versuche zu wiederholen, und die Quantität der gebildeten salpetrigen Säure resp. Salpetersäure annähernd festzustellen. Diese Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Wird in einem geräumigen, oben unvollkommen verschlossenen,

mit Sauerstoff gefüllten Kolben, auf dessen Boden sich etwas Kalkmilch befindet, dicht über dem Boden Wasserstoff mit etwa 3 Zoll hoher Flamme verbrannt, so färbt sich der Inhalt des Kolbens bald röthlich von gebildeter salpetriger Säure, deren Geruch im Kolbenhals auch deutlich bemerkbar ist. Die Färbung tritt nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit ein, wenn nachdringende atmosphärische Luft den consumirten Sauerstoff zu ersetzen beginnt. — Die alkalische Flüssigkeit, womit hernach noch der Kolben ausgeschwenkt wird, enthält salpetrigsauren, und nur sehr wenig salpetersauren Kalk. Wenn der Kolben bei gleichem Versuche statt einer alkalischen Flüssigkeit bloss Wasser enthält, so erfährt die gebildete salpetrige Säure durch dieses eine Zersetzung, und das bald sauer reagirende Wasser enthält hernach nur Salpetersäure.

Auch wenn man die Wasserstoffflamme nur $^1/_2$ Zoll hoch brennen lässt, erzeugt sich salpetrige Säure, aber wie es scheint weniger, als bei höherer Flamme.

In einem 10 Litres fassenden, über destillirtem Wasser mit einer Mischung von 2 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. atmosphärischer Luft gefüllter Glaskolben, welcher demnach ungefähr 3,3 Litres Stickgas und 6,7 Litres Sauerstoff (von 20° C.) enthielt, wurden durch einen doppelt durchbohrten luftdicht schliessenden Gummipfropfen mittelst eingefügter Gasleitungsröhren einerseits zuvor entflammter, mit 4 Zoll hoher Flamme brennender Wasserstoff eingeleitet, andererseits ammoniakfreier Sauerstoff, in dem Maasse als derselbe consumirt wurde, aus einem grossen Gasometer zugeführt. — Wegen zu starker Erhitzung musste die Wasserstoffflamme mehrmals ausgelöscht und der Versuch kurze Zeit unterbrochen werden.

Nachdem so im Ganzen $2^1/_2$ Cubikfuss Wasserstoff verbrannt waren, reagirte das gleich zu Anfang in den Kolben gebrachte Wasser (etwa 2 Unzen) sehr stark sauer, und bedurfte einer ziemlichen Quantität chemisch reiner Kalilauge zur Neutralisation. Die Menge des so gewonnenen Salpeters betrug 1,4 Gramme.

Wäre die ganze Menge Stickstoff (3,3 Litres), welche von vornherein mit dem Sauerstoff gemengt war, zu Salpetersäure verbrannt, so hätten ungefähr 22 Grm. Salpeter gebildet sein müssen. Die Menge der wirklich erzeugten Salpetersäure beträgt demnach gegen 7 Proc. von dem disponibeln Stickstoff.

Unter günstigeren Verhältnissen, vielleicht wenn die Verbrennung in grossen, von aussen abgekühlten Ballons vorgenommen wird, ist sicher eine noch grössere Ausbeute zu erwarten.

XXXIX.

Ueber Paraoxybenzoësäure, Zersetzungsproduct der Anissäure durch Jodwasserstoffsäure;

von Constantin Saytzeff aus Kasan.

(Annalen der Chemie, Bd. 127, S. 129; 1863.)

In der Absicht, wo möglich Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Anissäure Methyloxybenzoësäure (Oxymethylbenzoësäure nach Kolbe)[1]), oder Methylsalicylsäure sei, habe ich vor zwei Jahren auf Veranlassung des Professor Buttlerow zu Kasan begonnen, das Verhalten der Anissäure gegen Jodwasserstoffsäure zu studiren und damals bereits gefunden[2]), dass hierbei Jodmethyl erzeugt wird. Ich habe diese Versuche während des letzten Winters in Marburg fortgesetzt, und theile nachstehend die Ergebnisse derselben mit.

Erhitzt man Anissäure mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure in hermetisch verschlossenen Röhren 12 bis 16 Stunden lang auf 125 bis 130° C., so ist dieselbe ziemlich vollständig zersetzt, und das gebildete Jodmethyl ist in dem gefärbten Säuregemisch als dunkles, schwer bewegliches Oel deutlich zu erkennen. Beim Oeffnen der mit aufgesetztem Gasleitungsrohr versehenen Röhren entweicht kein Gas. Beim nachherigen Erhitzen im Wasserbade destillirt das Jodmethyl farblos ab. Ich habe für dieses nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirte Product als Siedetemperatur 43,4° C. beobachtet, und ausserdem nach der Methode von Carius eine Jodbestimmung gemacht.

0,7121 Grm. gaben 1,1772 Jodsilber. Hieraus berechnen sich 89,2 Proc. Jod. Das Jodmethyl enthält 89,4 Proc. Jod. — Die Identität jenes Oeles mit dem Jodmethyl erscheint mir hiernach genügend erwiesen.

Wird der Röhreninhalt, nachdem das Jodmethyl abdestillirt ist, zur Verjagung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure in einer Porcellanschale erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten eine ziemlich stark gefärbte Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol allein nicht gut zu entfärben ist. Die vollständige

---

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 135. — [2]) Annalen der Chemie, Bd. CXVIII, S. 329.

Entfärbung gelingt jedoch leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem, mit gereinigter Thierkohle versetztem Wasser.

Diese Säure besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in kleinen verschobenen Prismen, welche dem monoklinometrischen System angehören und Combinationen sind von ∞P, $0P$, $\infty P \infty$, mit annähernden Winkeln von:

$\infty P : \infty P$	= 140^0	im orthodiagonalen Hauptschnitt	
$\infty P \infty : \infty P$	= 110		
$0P : \infty P \infty$	= 105 30′	(daher C, der spitze Neigungswinkel der Hauptaxe zur Klinodiagonale = $74^0 30'$)	
$0P : \infty P$	= 85		

Ich verdanke diese krystallographischen Bestimmungen der Gefälligkeit des Herrn Professor Knop in Giessen.

Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Durch Titriren einer bei 15^0 C. gesättigten wässerigen Lösung habe ich gefunden, dass bei dieser Temperatur 1 Theil Säure 126 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Sie schmeckt und reagirt sauer, ist geruchlos und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig, verliert bei 100^0 C. Krystallwasser, und fängt über 100^0 C. an in geringer Menge zu sublimiren. Die entwässerte Säure schmilzt bei 210^0 C., erleidet dabei jedoch immer eine partielle Zersetzung, welche sich durch einen schwachen, aber deutlich bemerkbaren Geruch nach Phenylsäure zu erkennen giebt. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 160 und 170^0 C.

Die Analyse der krystallisirten, lufttrocknen, wasserhaltigen Säure gab folgende Zahlen. (Die Verbrennung geschah hier, wie überall, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrome.)

0,5912 Grm. gaben 1,163 Grm. Kohlensäure und 0,284 Grm. Wasser, woraus sich folgende procentische und atomistische Zusammensetzung berechnet:

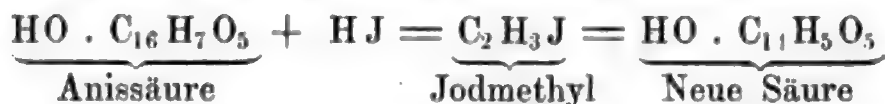
	berechnet		gefunden
C_{12}	84	53,8	53,6
H_8	8	5,1	5,3
O_8	64	41,1	41,1
	156	100,0	100,0

Von dieser Säure wurden 0,7383 Grm. auf 100^0 C. erhitzt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Der Gewichtsverlust betrug 0,085 Grm. Bei einem zweiten Versuch verloren 0,688 Grm. Substanz 0,0785 Wasser. Hiernach beträgt der Wasserverlust 11,5 resp. 11,4 Proc. Aus der Formel: $C_{14}H_6O_6 + 2HO$ berechnen sich für die zwei Atome Krystallwasser 11,5 Proc.

Von dieser entwässerten Säure gaben 0,3882 Grm. bei der Verbrennung 0,8636 Grm. Kohlensäure und 0,1618 Grm. Wasser, folgendem Procentgehalt entsprechend:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	60,8	60,6
H_6	6	4,4	4,6
O_6	48	34,8	34,8
	138	100,0	

Die aus der Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff neben Jodmethyl gewonnene Säure hat demnach gleiche Zusammensetzung wie die Oxybenzoësäure und die isomere Salicylsäure. Jene Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung leicht interpretiren:



$$\underbrace{HO \,.\, C_{16}H_7O_5}_{\text{Anissäure}} + HJ = \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{HO \,.\, C_{14}H_5O_5}_{\text{Neue Säure}}$$

Wenn man zur Zersetzung der Anissäure, statt Jodwasserstoffsäure, Jodphosphor und Wasser anwendet, so entsteht dieselbe neue Säure, aber keine Spur von Jodmethyl. Um über die schon in dem äusseren Habitus sich aussprechende Identität dieser Säure mit der oben beschriebenen völlige Gewissheit zu gewinnen, habe ich sie analysirt.

0,3054 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,6845 Grm. Kohlensäure und 0,1261 Grm. Wasser, in Procenten 61,1 Kohlenstoff und 4,5 Wasserstoff.

Dass in jenem Falle kein Jodmethyl gebildet wird, hat vermuthlich darin seinen Grund, dass sich Verbindungen desselben mit Phosphor erzeugen.

Schon der oberflächlichste äussere Augenschein lehrt, dass jene Säure mit der gleich zusammengesetzten Salicylsäure nicht identisch ist.

Die Salicylsäure krystallisirt in grossen deutlichen Prismen, die andere stets mit Krystallwasser in kleinen platten Tafeln. Jene schmilzt bei 159° C., diese bei 210° C.; jene braucht gegen 1000 Theile, diese 126 Theile Wasser zur Lösung.

Sie unterscheidet sich von der Salicylsäure ferner sehr wesentlich dadurch, dass sie mit Eisenchlorid durchaus nicht die für diese charakteristische, schön violette Färbung erzeugt; sie giebt damit vielmehr einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. — Auch ist sie durch Erhitzen noch leichter zersetzbar, als die Salicylsäure. Letztere lässt sich vollkommen unzersetzt schmelzen und bei vorsichtigem Erwärmen unverändert sublimiren. Die neue isomere Säure giebt, wie oben bemerkt, schon beim Schmelzen den Geruch nach Phenylsäure aus, und erleidet auch bei behutsam geleitetem Sublimationsprocess eine Zersetzung

in Kohlensäure und Phenylsäure. Durch rasches starkes Erhitzen in einer Glasröhre wird sie sogleich fast vollständig in diese Producte zerlegt. — Beim Erhitzen mit starker Salpetersäure färbt sie sich gelb und verwandelt sich in Nitrosäure.

Ebenso wenig wie mit der Salicylsäure ist jene Verbindung, wie ich weiter unten zeigen werde, mit der Oxybenzoësäure identisch, wennschon sie ihr in manchen Punkten näher steht. Ich nenne sie zur Unterscheidung von dieser „Paraoxybenzoësäure".

Die Paraoxybenzoësäure ist eine ziemlich starke Säure. Sie bildet mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare Salze, mit den alkalischen Erden, sowie mit Zinkoxyd und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, aber gut krystallisirende Verbindungen. Keines jener Salze wird aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt. — Die neutrale wässerige Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, mit Kupfervitriol einen blaugrünen Niederschlag; beide lösen sich in heissem Wasser und setzen sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab, erleiden aber durch Kochen leicht eine Zersetzung. Durch Zinnchlorür wird das Ammoniaksalz weiss gefällt.

Ich habe von diesen Salzen die Kalk-, Baryt-, Cadmium- und Silberverbindung etwas genauer untersucht.

Paraoxybenzoësaurer Kalk ist durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Kalkmilch und Fällen des überschüssigen Kalks bei Siedehitze mit Kohlensäure bereitet. Er krystallisirt aus der durch Eindampfen gehörig concentrirten Lösung in zu grossen Gruppen vereinigten Nadeln.

0,4002 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1313 Grm. kohlensauren Kalk. Dieses entspricht 13,0 Proc. Calcium. Die Formel $CaO . C_{14} H_5 O_5$ verlangt 12,7 Proc. Calcium.

Paraoxybenzoësaurer Baryt, durch Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, ist sehr leicht löslich, und hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Salzmasse.

0,4262 Grm. desselben, mit Schwefelsäure gefällt gaben 0,2375 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 32,8 Proc. Baryum. Die Formel $BaO . C_{14} H_5 O_5$ verlangt 33,3 Proc.

Paraoxybenzoësaures Cadmiumoxyd ist durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Cadmiumoxyd gewonnen; es krystallisirt unter allen Salzen der Paraoxybenzoësäure, welche untersucht wurden, am schönsten in grossen deutlichen Rhomboë-

dern. Es ist leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol nicht fällbar. Die Krystalle enthalten 4 Atom Wasser, welche bei 100° C. fortgehen.

1,114 Grm., anhaltend bei 100° C. im Luftbade getrocknet, verloren 0,193 Grm. an Gewicht, 17,3 Proc. entsprechend. Die Formel CdO . $C_{14}H_5O_5 + 4HO$ verlangt 17,0 Proc. für das Krystallwasser.

Von dem trocknen Salze wurden 0,2485 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt und davon 0,395 Grm. Kohlensäure und 0,069 Grm. Wasser erhalten.

0,933 Grm. wurden mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag geglüht. Das zurückbleibende Cadmiumoxyd wog 0,309 Grm., 29,0 Proc. Cadmium entsprechend.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84,0	43,5	43,4
H_5	5,0	2,6	3,0
Cd	55,8	29,0	29,0
O_6	48,0	24,9	—
	192,8	100,0	

Paraoxybenzoësaures Silberoxyd. Es fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden. Derselbe wird ziemlich leicht in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt daraus das Salz in schönen langen Nadeln. Bei fortgesetztem Kochen erleidet es Zersetzung und schwärzt sich.

Die Krystalle enthalten 5 At. Krystallwasser, welches sie bei 100° C. ausgeben.

0,878 Grm. derselben, bei 100° C. getrocknet, verloren 0,1572 Grm. an Gewicht, 17,8 Proc. Wasser entsprechend. Die Formel AgO . $C_{14}H_5O_5 + 5HO$ verlangt 17,5 Proc.

0,2967 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1307 Grm. metallisches Silber, gleich 44 Proc, welche Zahl mit dem berechneten Procentgehalt genau übereinstimmt.

Zu derselben Zeit, wo ich mit obigen Versuchen beschäftigt war, hat Dr. Fischer im hiesigen Laboratorium chemisch-reine Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure durch Behandlung mit salpetriger Säure dargestellt (siehe die folgende Abhandlung), und ich hatte hierdurch Gelegenheit, die Paraoxybenzoësäure genau mit dieser zu vergleichen.

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt, wie oben angegeben, stets mit 2 At. Wasser in rhombischen Tafeln, die Oxybenzoësäure dagegen ohne Wasser in sehr kleinen rechtwinkligen Prismen. Jene schmilzt bei 210° C., diese bei 200° C. — Beim Erhitzen zerlegt sich erstere sehr leicht in Kohlensäure und Phenylsäure, letztere

sublimirt unter gleichen Bedingungen, auch bei sehr starker rascher Erhitzung fast ganz unverändert und giebt dabei so äusserst wenig Phenylsäure aus, dass dieselbe durch den Geruch kaum wahrnehmbar ist. — Endlich krystallisirt das Cadmiumsalz der Oxybenzoësäure in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen, wogegen das paraoxybenzoësaure Cadmiumoxyd stets sehr schön in grossen rhomboëdrischen Krystallen anschiesst.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass die Paraoxybenzoësäure und die eigentliche Oxybenzoësäure isomere Verbindungen und nicht identisch sind. Einen weiteren Beleg hierzu liefern die Beobachtungen Fischer's, welcher nachgewiesen hat (siehe die folgende Abhandlung), dass neben der Nitrobenzoësäure eine isomere Paranitrobenzoësäure existirt, dass ferner aus dieser sich eine von der Amidobenzoësäure durchaus verschiedene Paramidobenzoësäure darstellen lässt, und dass die aus dieser Paramidobenzoësäure durch Behandlung mit salpetriger Säure hervorgehende Paraoxybenzoësäure von der eigentlichen Oxybenzoësäure verschieden, aber identisch ist mit der von mir aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoësäure.

Was die obige Bildungsweise der Paraoxybenzoësäure durch Behandlung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure betrifft, so besteht dieselbe in einer einfachen Substitution von Methyl durch Wasserstoff. Es scheint auf den ersten Blick einigermaassen befremdend, dass nicht zugleich auch die 2 At. Sauerstoff des übrig bleibenden Radicals $C_{12}H_5O_2$ der Paraoxybenzoësäure $HO . (C_{12}H_5O_2)[C_2O_2]O$, ebenso wie aus dem Radical $C_4H_5O_2$ der Milchsäure durch den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure weggenommen werden. Indessen hat bereits die Erfahrung gelehrt, dass nicht alle Oxysäuren in diesem Sinne durch Jodwasserstoff reducirt werden, namentlich gelingt es nicht, die Salicylsäure auf diese Weise in Salylsäure zu verwandeln. Es wäre der Mühe werth, zu prüfen, wie sich in dieser Beziehung die isomere Oxybenzoësäure verhält.

Nach obigem Verhalten darf man die Anissäure als Methyloxyparabenzoësäure betrachten, und kann man ihre Zusammensetzung durch die Formel $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 [C_2O_2] O$ ausdrücken. — Ich bin eben damit beschäftigt, Monojodbenzoësäure auf Methyloxyd-Natron einwirken zu lassen, in der Hoffnung, auf diese Weise die der Anissäure isomere Oxymethylbenzoësäure zu erhalten.

XL.

Ueber Paranitrobenzoësäure, eine neue der Nitrobenzoësäure isomere Säure, und deren Abkömmlinge;

von Dr. Georg Fischer aus Frankfurt a. M.

(Annalen der Chemie, Bd. 127, S. 137; 1863.)

Wird das aus toluolhaltigem Benzol mit rauchender Salpetersäure gewonnene rohe Nitrobenzol zur Entfernung der beigemengten Säure mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und die alkalische wässerige Flüssigkeit hernach mit Salzsäure neutralisirt, so fällt eine Säure in gelben Flocken nieder, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle einige Aehnlichkeit mit der Benzoësäure hat, aber stets schwach gelb gefärbt ist.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,227 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,418 Grm. Kohlensäure = 50,2 Proc. Kohlenstoff. Die Wasserstoffbestimmung wurde durch ein Versehen unbrauchbar.

0,419 Grm. nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt, gaben 30,0 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck. Hieraus berechnen sich 8,7 Proc. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, welche 50,3 Proc. Kohlenstoff und 8,4 Proc. Stickstoff enthält.

Ich war eben damit beschäftigt, eine grössere Menge dieser Säure darzustellen, als Professor Kolbe von Dr. Kalle, Besitzer einer Anilinfarbenfabrik zu Biberich, eine Substanz zur Untersuchung zugeschickt erhielt, welche auf ähnliche Weise gewonnen war und mit der von mir dargestellten Säure die grösste Aehnlichkeit besass. Dieselbe hatte sich aus der zur Nitrirung grosser Mengen des käuflichen toluolhaltigen Benzols benutzten Salpetersäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt war, als scheinbar amorphes Pulver abgeschieden und war durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Zugleich mit dieser Säure hatte Dr. Kalle noch eine beträchtliche Menge des sehr schön krystallisirten Ammoniaksalzes derselben übersandt. Dieses Material, welches Herr Professor Kolbe mir aufs Bereitwilligste überliess, habe ich zu vorliegender Untersuchung benutzt, nachdem ich mich durch vergleichende Versuche von der Identität dieser Säure mit der von mir dargestellten Säure überzeugt hatte.

Auch die Kalle'sche Säure behält nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine schwach gelbe Färbung. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten blätterigen Krystalle führte zu folgenden Resultaten.

0,470 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,8685 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser = 50,4 Proc. Kohlenstoff und 3,2 Proc. Wasserstoff.

0,592 Grm. nach Dumas' Methode der Stickstoffbestimmung analysirt gaben 45,32 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck, entsprechend 7,9 Proc. Stickstoff.

0,445 Grm. gaben nach derselben Methode 28,36 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck = 8,0 Proc. Stickstoff.

Diese Zahlen passen gut auf die procentische Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure.

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	50,3	50,4	—
H_5	5	3,0	3,2	—
N	14	8,4	7,9	8,0
O_8	64	38,3	—	—
	167	100,0		

Diese Säure ist augenscheinlich ein Oxydationsproduct des Toluols; ihre Bildung lässt sich leicht durch folgende Formel interpretiren:



$$\underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol}} + 3(HO \cdot NO_5) = HO \cdot \underbrace{C_{14}H_4(NO_4)O_3}_{\text{Nitrosäure}} + 4HO + 2NO_3$$

Schon bei oberflächlicher Betrachtung erkennt man leicht, dass dieselbe mit der eigentlichen Nitrobenzoësäure nicht identisch ist; diese Verschiedenheit tritt bei genauerer Vergleichung noch deutlicher hervor. Ich bezeichne sie zur Unterscheidung von der Nitrobenzoësäure mit dem Namen „Paranitrobenzoësäure".

Die Paranitrobenzoësäure hat folgende Eigenschaften. Sie krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung beim langsamen Erkalten in kleinen Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wie in kochendem Wasser. Bringt man zu kochendem Wasser eine grössere Menge Paranitrobenzoësäure als sich darin lösen kann, so schmilzt diese überschüssige Säure nicht, wie

die Nitrobenzoësäure, zu einem klaren Oele, sondern zieht sich zu einem zähen Schleim zusammen, welcher sich hernach in heissem Wasser schwierig löst.

Die Paranitrobenzoësäure schmilzt bei 240° C., die Nitrobenzoësäure schon bei 127° C.

Auch die Salze der Paranitrobenzoësäure, und, wie ich weiter unten zeigen werde, die daraus hervorgehenden Producte sind sehr verschieden von denen der Nitrobenzoësäure.

Besonders stark fällt die Verschiedenheit bei Vergleichung ihrer Kalksalze in die Augen. Während der nitrobenzoësaure Kalk weisse, undeutliche, zu Warzen vereinigte Krystalle bildet mit 2 At. Krystallwasser, welche zwischen 130 und 190° C. entweichen, krystallisirt der paranitrobenzoësaure Kalk in sehr regelmässigen, zolllangen, breiten, glasglänzenden Tafeln mit 9 At. Wasser, von denen 8 At. im Vacuum schon beim Trocknen über Schwefelsäure fortgehen, das letzte aber erst bei 150° C. entweicht.

Ueber ihre Salze theile ich noch folgende Beobachtungen mit.

Das paranitrobenzoësaure Ammoniak krystallisirt leicht aus der überschüssiges Ammoniak enthaltenden wässerigen Lösung beim Verdunsten in schönen grossen, glänzenden Blättern.

Paranitrobenzoësaurer Kalk: $CaO . C_{14}(H_4, NO_4)O_3 + 9HO$. Man erhält dieses Salz leicht durch Kochen der Säure oder auch ihres Ammoniaksalzes mit Kalkmilch. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt, wie vorhin angegeben, in schönen grossen Tafeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,543 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes wurden mit einer Mischung von chromsaurem Blei und Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt (die Verbrennung ist schwierig und gelang weder mit Kupferoxyd allein, noch auch mit chromsaurem Blei). Es wurden 0,900 Grm. Kohlensäure und 0,146 Grm. Wasser erhalten = 45,2 Proc. Kohlenstoff und 3,0 Proc. Wasserstoff.

0,686 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes, in wässeriger Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,176 Grm. kohlensauren Kalk = 10,2 Proc. Ca.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	45,2	45,2
H_4	4	2,2	3,0
Ca	20	10,7	10,2
N	14	7,5	—
O_8	64	34,4	—
	186	100,0	

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurden 1,426 Grm. des zwischen Fliesspapier abgepressten und darauf zerkleinerten Salzes ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Sie verloren 0,406 Grm. = 28,5 Proc. Wasser. Dies entspricht einem Verlust von 8 At. Wasser, berechnet 27,9 Proc.

1,426 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen auf 150° C. 0,429 Grm. = 30,1 Proc. Wasser. Dem Gehalt an 9 At. Wasser entsprechen 30,3 Proc.

Ueber 200° C. erhitzt verpufft das Salz ohne vorher zu schmelzen.

Paranitrobenzoësaures Bleioxyd: $PbO . C_{14}(H_4, NO_4)O_3$ (bei 100° C.), ist durch Neutralisiren der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Blei erhalten, und krystallisirt in dünnen langen Nadeln, an ihrer Basis zu Gruppen vereinigt. Zugleich entsteht noch ein schwer lösliches, nicht krystallisirt erhaltenes, wahrscheinlich basisches Salz.

0,632 Grm. des bei 100° C. getrockneten Bleisalzes mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser = 31,6 Proc. Kohlenstoff und 1,64 Proc. Wasserstoff.

1,0815 Grm. mit Schwefelsäure erhitzt hinterliessen 0,597 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 37,7 Proc. Blei.

	berechnet		gefunden
C_{14}	84,0	31,2	31 6
H_4	4,0	1.5	1,6
Pb	103,6	38,4	37,7
N	14,0	5,2	--
O_8	64.0	23,7	—
	269,6	100,0	

Das paranitrobenzoësaure Silberoxyd, durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, krystallisirt nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung in langen seideglänzenden Nadeln. Das isomere nitrobenzoësaure Silberoxyd krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Wird die wässerige Lösung des paranitrobenzoësauren Silberoxyds zum Sieden erhitzt, so erleidet das Salz eine partielle Zersetzung. Beim starken Erhitzen des trocknen Salzes verpufft dasselbe, wie alle Salze dieser Säure.

Paramidobenzoësäure.

Die Isomerie der Nitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure liess mich vermuthen, dass diese Säuren in der nämlichen Beziehung

zu einander stehen möchten, wie die Benzoësäure und Salylsäure, und dass die Paranitrobenzoësäure Nitrosalylsäure sei. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, schien mir der einfachste Weg der, die Paranitrobenzoësäure in die Amidosäure und diese weiter in die Oxysäure überzuführen. Letztere müsste sich dann mit der Salicylsäure identisch erweisen.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben jene Vermuthung nicht bestätigt, aber zu anderen nicht minder interessanten Resultaten geführt, nämlich zur Auffindung einer neuen mit der Amidobenzoësäure isomeren Amidosäure, und einer mit der Oxybenzoësäure und der Salicylsäure isomeren dritten Oxysäure, welche beide Säuren ich mit den Namen „Paramidobenzoësäure“ und „Paraoxybenzoësäure“ von jenen unterscheide.

Man erhält die Paramidobenzoësäure leicht durch lange anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kalte Lösung des paranitrobenzoësauren Ammoniaks in concentrirtem wässerigem Ammoniak bis zur vollkommenen Sättigung. Wird darauf die Flüssigkeit durch Kochen vom Schwefelammonium befreit, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und durch Eindampfen hinreichend concentrirt, so fällt auf nachherigen Zusatz von Essigsäure die gebildete Paramidobenzoësäure krystallinisch nieder.

Sie lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen. Beim langsamen Abkühlen der nicht zu concentrirten Lösung setzt sie sich in langen, stark glänzenden haarförmigen Krystallen ab, welche durch vielfache Verschlingungen unter sich lose zusammenhängen. Sie ist stets schwach gelblich gefärbt. Im trocknen Zustande sind die Krystallfäden brüchig.

0,2795 Grm. derselben bei 100° C. getrocknet gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom 0,622 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser = 60,7 Proc. Kohlenstoff und 5,2 Proc. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Dumas' Methode ausgeführt. 0,6305 Grm. gaben 52,5 CC. Stickstoff bei 0° C. und unter 760mm Druck = 10,5 Proc. Stickstoff.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung $HO.C_{14}(H_4,H_2N)O_3$:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	61,3	60,7
H_7	7	5,1	5,2
N	14	10,2	10,5
O_4	32	23,4	—
	137	100,0	

Die Paramidobenzoësäure ist weit leichter löslich in Wasser, als die Nitrosäure. Sie schmilzt bei 197° C.

Sie ist der Amidobenzoësäure noch weit weniger ähnlich, als die Paranitrobenzoësäure der Nitrobenzoësäure; es ist mir nicht gelungen, sie in den warzenförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirt zu erhalten, in welchen sich die Amidobenzoësäure ausscheidet, noch habe ich letztere in den langen haarförmigen Krystallen, wie die Paramidobenzoësäure, gewinnen können.

Wird ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Amidobenzoësäure und Paramidobenzoësäure zur Krystallisation eingedampft, so erkennt man stets neben einander deutlich die charakteristischen Formen, in denen diese Säuren für sich krystallisiren. Dasselbe gilt von einer Mischung der Paramidobenzoësäure und der unten beschriebenen Paraoxybenzoësäure.

Es ist bekannt, dass die Amidobenzoësäure im feuchten Zustande oder in wässeriger Lösung sich an der Luft allmälig färbt, und dass es überhaupt schwierig ist, diese Säure völlig farblos zu erhalten. Die Paramidobenzoësäure dagegen hält sich, sowohl in Lösung wie auch im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, vollkommen unverändert.

Sie theilt mit der Amidobenzoësäure und den meisten Amidosäuren die Eigenschaft, sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu verbinden. Von diesen Salzen ist besonders die salpetersaure Verbindung leicht und schön krystallisirt zu erhalten. Ich habe dieselben nicht weiter untersucht, da es mir wichtiger schien, das Material zur Darstellung der Paraoxybenzoësäure zu verwenden.

Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure.

Die Paramidobenzoësäure erfährt in heisser nicht zu verdünnter wässeriger Lösung durch salpetrige Säure leicht eine Zersetzung. Man erhält jedoch sehr verschiedene Producte, je nachdem man eine mehr oder weniger concentrirte Lösung anwendet, und je nachdem man die salpetrige Säure kürzere oder längere Zeit darauf einwirken lässt. Leitet man einen raschen Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestellt) in die siedend heisse concentrirte wässerige Lösung der Paramidobenzoësäure, so fällt nach wenigen Augenblicken eine schwer lösliche gelbe Substanz aus, welche vermuthlich eine der von Griess beschriebenen Diazo-Amidobenzoësäure analog zusammengesetzte Diazoverbindung ist.

Dieselbe geht bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in eine stark sauer reagirende, beim Umkrystallisiren in rhombischen Krystallen sich abscheidende Verbindung, jedenfalls eine Nitrosäure, über, deren Analyse einen Gehalt von 33,4 Proc. Kohlenstoff und 1,9 Proc. Wasserstoff auswies.

Durch zahlreiche Versuche habe ich gelernt, dass zur Ueberführung der Paramidobenzoësäure in die zugehörende Oxysäure ein bestimmter Concentrationsgrad ihrer wässerigen Lösung erforderlich ist. Am besten löst man 1 Theil Paramidobenzoësäure in 120 bis 150 Theilen Wasser, erhitzt die Lösung zum Sieden und leitet mittelst einer engen Gasleitungsröhre mit feiner Spitze salpetrige Säure in langsamem Strom ein. Sofort beginnt eine reichliche Stickgasentwickelung, ohne dass sich eine feste Verbindung abscheidet. Die klare Flüssigkeit nimmt allmälig eine dunklere Farbe an und fängt erst zuletzt, wenn die Stickstoffentwickelung sich verlangsamt, an, durch Absonderung einer bräunlichen flockigen Substanz sich zu trüben. In diesem Stadium der Zersetzung muss das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen werden.

Die Flüssigkeit wird nun auf die Hälfte ihres Volumens abgedampft, wobei die braune flockige Substanz sich in ein rothbraunes Harz verwandelt und in dieser Form zum grössten Theile abscheidet. Sie wird nach dem Erkalten durch Filtration getrennt und das Filtrat dann weiter eingedampft. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich die Paraoxybenzoësäure während des Erkaltens in noch stark gefärbten kleinen Krystallen aus. Dieser Farbstoff lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Zusatz von gereinigter Thierkohle vollständig entfernen.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Ausbeute an Paraoxybenzoësäure stets viel geringer ist, als sich aus der Menge der angewandten Amidosäure berechnet, was theils durch die unvermeidliche Harzbildung, theils durch den Verlust bei dem wiederholten Umkrystallisiren mit Thierkohle leicht zu erklären ist.

Die Analyse der reinen Verbindung gab folgende Zahlen:

0,379 Grm. bei 100° C. getrocknet und mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,8455 Grm. Kohlensäure und 0,156 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{14}	84	60,9	60,8
H_6	6	4,3	4,6
O_6	48	34,8	—
	138	100,0	

Diese Säure hat demnach die Zusammensetzung der Oxybenzoësäure und Salicylsäure, ist jedoch mit beiden nur isomer und keineswegs identisch. Sie krystallisirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung stets mit 2 At. Krystallwasser, welche bei 100° C. fortgehen, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugte. Die Krystallform ist ganz dieselbe, wie die der in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff beschriebenen Paraoxybenzoësäure. Sie schmilzt auch wie diese, nachdem sie bei 100° C. entwässert ist, bei 210° C., und bedarf nahezu 125 Theile Wasser von 0° C. zur Lösung. Sie stimmt damit überhaupt in allen Punkten so vollkommen überein, dass ich beide für identisch erachte. Auch theilt sie mit Saytzeff's aus der Anissäure gewonnenen Paraoxybenzoësäure die Eigenschaft, beim raschen Erhitzen leicht in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zu zerfallen, ohne jedoch mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction zu geben.

Ich habe die Gewissheit, dass jene Paraoxybenzoësäure auch nicht mit der aus der Amidobenzoësäure entstehenden Oxybenzoësäure identisch ist, durch besondere, zu diesem Zwecke angestellte vergleichende Versuche gewonnen.

Was die Darstellung dieser letzteren Säure betrifft, so hat schon Griess[1]) bemerkt, dass es ihm nicht gelungen sei, dieselbe nach dem von Gerland[2]) angegebenen Verfahren zu erhalten, und wie ich höre, haben auch andere Chemiker sich vergeblich bemüht, nach der Gerland'schen Vorschrift Oxybenzoësäure darzustellen. Ich habe bei meinen Versuchen die obigen, bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure gemachten Erfahrungen mit Erfolg benutzt, um reine Oxybenzoësäure zu gewinnen.

Die hierzu verwandte Amidobenzoësäure habe ich, um sie möglichst zu reinigen, an Schwefelsäure gebunden, und die von der Mutterlauge befreite, schön krystallisirte, farblose Schwefelsäureverbindung hernach in wässeriger Lösung mit Barytwasser vermischt, bis genau alle Schwefelsäure ausgefällt war. Das Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft, und gab eine nur wenig gefärbte Amidobenzoësäure in der ihr eigenthümlichen Form.

Dieselbe wurde in 120 bis 150 Theilen Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, salpetrige Säure eingeleitet, und dabei genau so verfahren, wie S. 427 bei der Bereitung der Paraoxybenzoësäure angegeben ist. Auch hier erfolgt gegen Ende der Operation Harzbil-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXVII, S. 32. — [2]) Daselbst Bd. XCI, S. 189.

dung, und es muss in diesem Zeitpunkte der Gasstrom unterbrochen werden.

Die nach dem Eindampfen der gefärbten Lösung gewonnene, durch öfteres Umkrystallisiren mit Thierkohle aus heissem Wasser gereinigte Säure besitzt schon äusserlich ein von der Paraoxybenzoësäure ganz verschiedenes Ansehen. Sie setzt sich aus heissem Wasser als krystallinisches, aus mikroskopischen quadratischen Täfelchen bestehendes Pulver ab, beim langsamen Erkalten der nicht zu concentrirten Lösung in kleinen, zu grösseren Warzen gruppirten Krystallen, deren Gestalt mit der der Paraoxybenzoësäurekrystalle nicht verwechselt werden kann.

Jene Oxybenzoësäure krystallisirt zudem ohne Krystallwasser, schmilzt bei 200° C., und wird beim Erhitzen nicht, wie die Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure, in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat gespalten. Bei raschem und sehr starkem Erhitzen nimmt man einen nur sehr schwachen Geruch von Phenylsäure wahr (vergl. die vorige Abhandlung S. 419 und 420).

Die Analyse ergab mit der berechneten Zusammensetzung der Oxybenzoësäure hinreichend gut übereinstimmende Zahlen.

0,339 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,752 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser, woraus sich 60,5 Proc. Kohlenstoff und 4,4 Proc. Wasserstoff berechnen. Die Oxybenzoësäure enthält 60,9 Proc. Kohlenstoff und 4,3 Proc. Wasserstoff.

Dass die Oxybenzoësäure sich auch in ihrem Cadmiumsalz, welches in unansehnlichen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen krystallisirt, von dem in grossen deutlichen rhomboëdrischen Krystallen anschiessenden paraoxybenzoësauren Cadmiumoxyd unterscheidet, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von Saytzeff angeführt.

Durch obige Versuche ist dargethan, dass zwei Reihen isomerer Säuren existiren, nämlich einerseits die Nitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure und Oxybenzoësäure, und andererseits die Paranitrobenzoësäure, Paramidobenzoësäure und Paraoxybenzoësäure. Es bleibt noch die Parabenzoësäure aufzufinden und mit der Benzoësäure und Salylsäure zu vergleichen. Diese Parabenzoësäure wird sich voraussichtlich nach dem von Griess[1]) angegebenen Verfahren aus der Paramidobenzoësäure durch Behandlung der heissen alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gewinnen lassen.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXVII, S. 33.

Die weitere sehr wichtige Frage nach dem Grunde jener merkwürdigen Isomerien scheint mir zur Zeit noch nicht genügend beantwortet werden zu können.

XLI.

Beobachtungen über die Glycolsäure;

von E. Drechsel aus Leipzig.

(Annalen der Chemie, Bd. 127, S. 150; 1863.)

Es war ursprünglich meine Absicht, experimentell zu prüfen, ob die Glycolsäuren verschiedenen Ursprungs identisch sind, oder ob, wie Professor Kolbe glaubt, und wie früher auch schon Wurtz[1]) als Vermuthung ausgesprochen hat, es zwei oder mehrere isomere Glycolsäuren giebt, gleich wie neben der Milchsäure eine isomere Fleischmilchsäure existirt. Die mir zugemessene Zeit war jedoch zu kurz, um diese ziemlich umfangreiche Aufgabe gründlich zu lösen. Ich beschränke mich deshalb gegenwärtig auf die Mittheilung der Beobachtungen, welche ich hauptsächlich an der durch Oxydation des Alkohols gewonnenen Glycolsäure gemacht habe, und die mir eine genauere Untersuchung zu verdienen scheinen.

Bei der Darstellung der Glycolsäure aus Alkohol bin ich im Wesentlichen der Vorschrift von Lautemann[2]) gefolgt. Man vermischt in einem Stöpselcylinder 500 Grm. 90grädigen Alkohols mit 440 Grm. käuflicher Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht, lässt die Mischung im warmen Zimmer ruhig stehen, bis kleine Gasbläschen darin aufzusteigen beginnen, und stellt dann den lose verschlossenen Cylinder in Wasser von 20° C. Man kann denselben auch sogleich in Wasser von der angegebenen Temperatur eintauchen, dann erfolgt

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIII, S. 367. — [2]) Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 678.

jedoch die Reaction etwas später. Die Gasentwicklung wird nach und nach stärker und mitunter ziemlich lebhaft. Wenn dieselbe nach Verlauf von einigen Tagen aufhört, ist die Zersetzung beendet. Das Volumen der sauren Flüssigkeit hat sich dann bedeutend vermindert. Dieselbe wird nun in viele kleine Porcellanschalen vertheilt, und auf dem Sandbade bei mässiger Temperatur langsam bis zur Syrupdicke eingedampft. Es hinterbleibt ein klarer, hellgelber, saurer Syrup. Derselbe wird in viel Wasser gelöst. Man erhitzt darauf die Gesammtmenge dieser wässerigen Lösungen bis zum Sieden, neutralisirt mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und lässt krystallisiren. Glycolsaurer Kalk, gemengt mit Glyoxal und glyoxylsaurem Kalk, scheidet sich beim Erkalten in reichlicher Menge aus.

Dieses Salzgemenge wird von Neuem in siedendem Wasser gelöst und mehrere Stunden lang mit Kalkmilch gekocht, um das Glyoxal und die Glyoxylsäure zu zersetzen. Aus dem heissen Filtrat setzt sich nach Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure der glycolsaure Kalk ziemlich rein ab.

Zur Reindarstellung der Säure habe ich das gut krystallisirende Bleisalz benutzt. Das durch Abtropfen und Auspressen von der Mutterlauge möglichst befreite Kalksalz wurde in heisser wässeriger Lösung mit etwas überschüssiger Oxalsäure gefällt, das saure Filtrat darauf siedend mit so viel kohlensaurem Bleioxyd versetzt, dass die Lösung noch eine deutlich saure Reaction behielt, und die vom oxalsauren Bleioxyd abfiltrirte Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Man erhält dann das glycolsaure Blei in gut ausgebildeten, wenig gefärbten Krystallen, welche sich leicht vollständig von der Mutterlauge befreien lassen.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung dieses Salzes gewinnt man zwar leicht reine Glycolsäure, allein das Schwefelblei hält stets eine nicht unbeträchtliche Menge davon so hartnäckig zurück, dass nach wiederholtem Auskochen mit Wasser die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch deutlich sauer reagirt. Ich habe es deshalb vorgezogen, eine abgewogene Menge des Bleisalzes in heisser wässeriger Lösung mit etwas weniger, als der zur völligen Zersetzung nöthigen, berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zu vermischen, das saure Filtrat nebst Waschwasser bei ungefähr 60 bis 70° C. zur schwachen Syrupconsistenz, und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation einzudampfen.

Die Masse wird darauf möglichst zerkleinert und so lange mit neuen Mengen wasserfreien Aethers geschüttelt, als dieser noch

Glycolsäure daraus aufnimmt. Diese Säure hinterbleibt, nachdem der Aether im Wasserbade abdestillirt ist, als fast farblose dickliche Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft, leichter im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Durch nochmaliges Auflösen in ganz wasserfreiem Aether und langsame Verdunstung dieser Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure gewinnt man die Glycolsäure in regelmässigen schönen Krystallen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergab folgendes Resultat:

0,4515 Grm. lieferten 0,518 Grm. Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser. Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung stimmt mit der der Glycolsäure gut überein.

	berechnet		gefunden
C_4	24	31,6	31,3
H_4	4	5,3	5,4
O_6	48	63,1	—
	76	100,0	

Diese Glycolsäure besitzt folgende Eigenschaften. Sie hat einen stark sauren Geschmack, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78 bis 79° C. Die geschmolzene Säure bleibt auch nach völligem Erkalten noch längere Zeit flüssig, wird dann aber bei Berührung mit einem spitzigen Körper schnell wieder fest und erstarrt unter ziemlicher Wärmeentwicklung krystallinisch. Die krystallisirte Säure hält sich an trockner oder nicht zu feuchter Luft unverändert. An sehr feuchter Luft zerfliesst sie. Aus dieser zerflossenen Masse krystallisirt sie an trockner Luft in grossen regelmässigen Formen leicht wieder aus.

Diese Beobachtungen über Krystallisirbarkeit und Zerfliesslichkeit der Glycolsäure weichen so sehr von den Angaben anderer Chemiker ab, welche diese Säure aus anderem Material darstellten, dass dadurch die vermuthete Existenz zweier isomerer Glycolsäuren für mich einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnt. Socoloff und Strecker[1]) haben die aus Hippursäure erhaltene Glycolsäure gar nicht zur Krystallisation bringen können. Dessaignes[2]), welcher fand, dass die von ihm aus Tartronsäure dargestellte Glycolsäure mit der aus Amidoessigsäure gewonnenen Verbindung identisch ist, erhielt dieselbe im Vacuum gut krystallisirt, bemerkt aber, dass sie sehr zerfliesslich sei. Cloëz[3]), welcher sie aus den Mutter-

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXX, S. 38. — [2]) Daselbst Bd. LXXXIX, S. 339. — [3]) Daselbst Bd. LXXXIV, S. 283.

laugen von der Bereitung des Knallquecksilbers darstellte, gewann die aus dem Kalksalz mit Oxalsäure frei gemachte Säure durch Eindampfen im Wasserbade und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure als syrupartige Flüssigkeit. Die von Wurtz[1]) durch Oxydation des Aethylenoxydhydrats (Glycols) dargestellte Säure wurde im Vacuum krystallisirt erhalten. Kekulé[2]) beschreibt die aus der Monochloressigsäure abgeleitete, durch Verdampfen im Wasserbade concentrirte Glycolsäure als eine in grossen strahlig-gruppirten Krystallen anschiessende, ausnehmend zerfliessliche Verbindung. — Auch Schulze[3]), welcher neuerdings die Bildung von Glycolsäure aus Oxalsäure durch nascirenden Wasserstoff entdeckt hat, erhielt sie krystallisirt, aber diese Krystalle zerfliessen nach ihm sehr rasch an der Luft. Professor Kolbe hat mir aus einem Schreiben des Professors Schulze noch mitgetheilt, dass dieser über die leichte Zerfliesslichkeit der aus Oxalsäure abgeleiteten Glycolsäure sich dahin geäussert habe, man müsse sich beeilen, die Krystalle in ein Glasrohr einzuschmelzen, damit sie nicht, was ohne dies in kürzester Zeit geschehe, zerfliessen.

Die nach obigem Verfahren aus Alkohol dargestellte Glycolsäure konnte ich dagegen bei trockner Witterung mehrere Tage an offener Luft stehen lassen, ohne dass sie zerfloss, höchstens wurde sie oberflächlich feucht.

Ueber ihr Verhalten in der Wärme habe ich noch folgende weitere Beobachtungen mitzutheilen. Beim Erhitzen der krystallisirten Säure in einer Retorte fängt sie, nachdem sie bei 79° C. geschmolzen ist, über 100° C. an zu sieden, und unter beständigem Steigen der Siedetemperatur geht wässerige Glycolsäure über. Wenn die Temperatur sich über 150° C. erhoben hat, so entweichen ausserordentlich stark riechende Dämpfe und es destillirt eine ölige Flüssigkeit ab, welche später zu einem an der Luft allmälig zerfliesslichen Krystallbrei erstarrt.

Eine andere merkwürdige Veränderung erleidet die krystallisirte Glycolsäure, wenn man sie längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Je länger sie bei dieser Temperatur geschmolzen wird, desto schwieriger ist sie nach dem Erkalten wieder zum Krystallisiren zu bringen, und zuletzt verwandelt sie sich in einen klaren, nicht mehr krystallisirbaren Syrup von stark saurer Reaction und Geschmack, der nach dem Erkalten so zähe wird, dass man das Gefäss umkeh-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CIII, S. 367. — [2]) Daselbst Bd. CV, S. 289. — [3]) Chemisches Centralblatt 1862, S. 609 und 753.

ren kann, ohne dass etwas davon herausfliesst. Dieser Syrup lässt sich mit Wasser nur schwer mischen und wird damit zu einer weissen undurchsichtigen klebrigen Masse, welche beim Kochen eine klare Lösung bildet, die sich aber beim Erkalten wieder trübt durch Ausscheidung einer unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch erscheinenden Substanz.

Aus jener frisch dargestellten syrupartigen Säure zieht Aether nur wenig aus, was beim Verdunsten der ätherischen Lösung als unkrystallisirbarer Syrup hinterbleibt. Der ungelöste Theil wird dadurch fest und undurchsichtig. Derselbe löst sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser auf, setzt sich aber aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung in weissen Flocken wieder ab.

Die Analyse der syrupartigen Säure wies aus, dass dieselbe nicht mehr unveränderte Glycolsäure ist, sondern viel mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthält.

0,3715 Grm. lieferten bei der Verbrennung im Platinschiffchen mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom 0,5015 Grm. Kohlensäure und 0,1605 Grm. Wasser, woraus sich 36,8 Proc. Kohlenstoff und 4,7 Proc. Wasserstoff berechnen. (Eine kleine Menge Kohle war trotz anhaltenden starken Erhitzens im Sauerstoff unverbrannt im Platinschiff zurückgeblieben.) Die Glycolsäure enthält 31,6 Proc. Kohlenstoff und 5,3 Proc. Wasserstoff. — Die gefundene procentische Zusammensetzung, welche beweist dass die Glycolsäure bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. Wasser verliert, passt annähernd auf ein Gemisch gleicher Atome Glycolsäurehydrat und Glycolid. Vielleicht erhält man sie durch lange anhaltendes Erhitzen ganz in Glycolid umgewandelt.

Um zu prüfen, ob die syrupartige unkrystallinische Säure überhaupt noch Glycolsäure, oder etwa eine isomere Säure enthalte, habe ich durch Neutralisation ihrer heissen wässerigen Lösung mit mehreren kohlensauren Metallsalzen davon Salze dargestellt und sie mit denen der krystallisirten Glycolsäure verglichen. Ich habe indessen nicht solche Unterschiede beobachtet, dass daraus eine wesentliche Verschiedenheit derselben abgeleitet werden kann.

Die Zinksalze beider Säuren enthalten 2 Atome Krystallwasser, welches sie bei 130° C. verlieren, und beide bedürfen bei 15° C. 34 Theile Wasser zur Lösung. Das mit der krystallisirten Säure bereitete Salz krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Nadeln, das der syrupartigen Säure in mikroskopischen vier- oder sechsseitigen Tafeln.

0,425 Grm. des entwässerten Salzes der krystallisirten Säure gaben bei der Verbrenung mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffgas 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.

0,287 Grm. desselben Salzes lieferten beim Glühen 0,1075 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden
C_4	24,0	22,3	22,5
H_3	3,0	2,8	2,9
O_6	48,0	44,7	—
Zn	32,5	30,2	30,0
	107,5	100,0	

Die Zinkbestimmung des aus der syrupartigen Säure bereiteten entwässerten Zinksalzes stimmt mit jener Zusammensetzung gut überein; nämlich 0,497 Grm. hinterliessen 0,188 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 30,4 Proc. Zink.

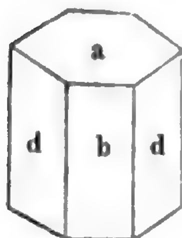
Auch die Bleisalze beider Säuren haben gleiche Zusammensetzung.

1,125 Grm. getrocknetes Bleisalz der krystallinischen Säure gaben biem Glühen 0,476 Grm. Bleioxyd und 0,208 Grm. Blei, woraus sich 58,9 Proc. Blei berechnen. Das glycolsaure Bleioxyd enthält 58,0 Proc. Blei.

0,497 Grm. getrocknetes Bleisalz der syrupartigen Säure hinterliessen beim Glühen 0,152 Grm. Bleioxyd und 0,144 Grm. Blei, 57,4 Proc. Blei entsprechend.

Beide Salze stimmen auch in den Löslichkeitsverhältnissen nahe überein; nämlich 1 Theil des Salzes der krystallisirten Säure erfordert 33,1 Theile Wasser von 15° C., und 1 Theil des Salzes der syrupartigen Säure 35,9 Theile Wasser von derselben Temperatur. Ich habe bei dieser Gelegenheit noch das Bleisalz der von Professor Schulze aus der Oxalsäure dargestellten Glycolsäure auf seine Löslichkeit in Wasser geprüft und gefunden, dass 1 Theil davon 31,1 Theile Wasser von 15° C. erfordert, was genau mit dem von Professor Schulze ermittelten Löslichkeitsverhältnisse übereinstimmt.

Was die Krystallform der aus der krystallinischen und der syrupartigen Säure gewonnenen Bleisalze betrifft, so sind die Krystalle der krystallinischen Säure nach einer Bestimmung, die ich der Güte des Herrn Professor Naumann verdanke, entschieden monoklinisch, und zwar beträgt der Winkel C 82°36′, so dass die schiefe Basis a nur um 7½° von der horizontalen Lage abweicht. Die Formen sind:



$$a = 0P,\ d = \infty P,\ b = \infty P \infty$$

und bilden theils kurz säulenförmige, theils tafelartige Krystalle, wenn b sehr vorwaltet; die Winkel sind:

$$b : d = 129^\circ 10'$$
$$d : d = 78^\circ\ 6'$$
$$a : b = 97^\circ 24'$$
$$a : d = 94^\circ 40'$$

annäherungsweise, die beiden letzten am genauesten.

Die spiessigen Krystalle des Bleisalzes der syrupartigen Säure erscheinen ganz wie Krystalle des rhombischen Systems, doch können sie nach dem Urtheil des Herrn Professor Naumann gleichfalls monoklinisch sein, was sich jedoch nicht entscheiden liess, weil die Flächen, welche allein Aufschluss geben können, dermaassen gerieft und auch gekrümmt waren, dass sie keine Messung gestatteten.

Es ist mir nicht gelungen, das eine Salz unter sonst gleichen Umständen in den Formen des anderen Salzes krystallisirt zu erhalten.

Ich habe noch die Silbersalze beider Säuren untersucht, und dabei gefunden, dass, während das der krystallinischen Säure leicht und schön krystallisirt, das der syrupartigen Säure so leicht zersetzbar ist, dass es nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Das Silbersalz der krystallisirten Säure enthält lufttrocken Krystallwasser, welches dasselbe bei 100° C. verliert; bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt.

0,7315 Grm. dieses lufttrocknen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,4045 Grm. Silber, entsprechend 55,3 Proc. Silber. Der Wasserverlust desselben lufttrocknen Salzes beim Erhitzen auf 100° C. betrug 4,3 Proc. — Das nach der Formel $AgO . C_4H_3O_5 + HO$ zusammengesetzte Salz enthält 56,2 Proc. Silber und 4,7 Proc. Wasser. Die Formel $2(AgO . C_4H_3O_5) + 3HO$ verlangt 54,9 Proc. Silber und 6,8 Proc. Wasser.

Bemerkungen zu vorstehenden Abhandlungen;

von H. Kolbe.

Auf Grund folgender theoretischer Erwägungen glaube ich annehmen zu dürfen, dass es nicht bloss zwei isomere Glycolsäuren giebt, sondern dass Isomerien derselben Art bei allen Oxysäuren vorkommen. Die Essigsäure mit der Kohlensäure verglichen, ent-

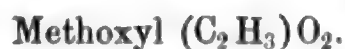
hält ein Atom Sauerstoff der letzteren durch Methyl ersetzt, oder, was gleichbedeutend ist, sie hat die Zusammensetzung der Ameisensäure, und besitzt an Stelle des einen, den Sauerstoff der Kohlensäure vertretenden Wasserstoffatoms, Methyl. Aus diesem Methyl kann nun auf zweierlei Weise die zwei Sauerstoffatome mehr enthaltende Oxyverbindung $C_2H_3O_2$ hervorgehen, nämlich einmal dadurch, dass das Oxyl HO_2 für eins der gleichwerthigen drei Wasserstoffatome des Methyls in gleicher Weise substituirend eintritt, wie ein Atom Chlor im einfach-gechlorten Methyl als Substitut von einem Atom Wasserstoff fungirt, und zweitens dadurch, dass das Methyl, als solches den Wasserstoff des Oxyls substituirend, ein dem Oxyl homologes Methyloxyd bildet. Die Verschiedenheit dieser beiden isomeren Verbindungen ist hiernach leicht verständlich, und etwa ähnlicher Art, wie das Amidoradical $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}$ der Amidobenzoësäure sich von dem isomeren Phenylamid $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ der Carbanilidsäure unterscheidet.

Um jene beiden Oxyverbindungen auch durch einen Namen von einander zu unterscheiden, möchte ich die erstere, nämlich dasjenige Methyl, welches ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Oxyl substituirt enthält, als O x y m e t h y l, und die andere Verbindung als M e t h o x y l bezeichnen.

Diese Verschiedenheit lässt sich leicht auch symbolisch ausdrücken, etwa durch folgende Formeln:



Oxymethyl $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}$



Methoxyl $(C_2H_3)O_2$.

Setzt man diese beiden Werthe an die Stelle des Methyls der Essigsäure (Methylkohlensäure), so resultiren zwei isomere Oxyessigsäuren, nämlich:



Oxymethylkohlensäure $HO\ .\ C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$



und Methoxylkohlensäure $HO\ .\ (C_2H_3O_2)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O$

Es lässt sich leicht voraussagen, dass diese beiden Säuren, wenn auch einander vielleicht sehr ähnlich, doch bestimmt von einander verschieden sind. Falls nicht die eine von beiden so wenig stabil ist, dass sie sich gleich bei ihrer Bildung durch Umsetzung der Elemente in die andere verwandelt, so ist mit ziemlicher Gewissheit anzunehmen, dass von den vielen verschiedenen Darstellungsweisen

der Glycolsäure die eine Oxymethyl enthaltende, und die andere Methoxyl enthaltende Glycolsäure liefern wird, und dass speciell die aus der Monochloressigsäure (vielleicht auch die aus der Amidoessigsäure) hervorgehende Glycolsäure jene Oxymethylkohlensäure ist. Ich halte es ferner nicht für unwahrscheinlich, dass die durch directe Oxydation des Alkohols gewonnene Glycolsäure Methoxylkohlensäure ist.

Vielleicht hat die Verschiedenheit der Milchsäure und Fleischmilchsäure einen gleichen Grund; es würde dann die eine als Oxyäthylkohlensäure und die andere als Aethoxylkohlensäure anzusprechen sein.

Wenn die Annahme sich als richtig erweist, dass die Verschiedenheit der Benzoësäure und Salylsäure daher rührt, dass sie zwei verschiedene isomere Radicale von der Zusammensetzung $C_{12}H_5$ enthalten, welche „Benzyl" und „Phenyl" genannt sind, so existiren voraussichtlich nicht weniger als vier isomere Säuren von der Zusammensetzung der Salicylsäure. Drei derselben, die Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure, sind bereits bekannt. Beide letztere sind vermuthlich Abkömmlinge der das Phenylradical enthaltenden Salylsäure, die Paraoxybenzoësäure vielleicht Oxyphenylkohlensäure $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$ und die Salicylsäure dann Phenoxylkohlensäure $HO \,.\, (C_{12}H_5O_2)\,[\mathbf{C_2O_2}]\,O$. Darf man annehmen, dass die von der Amidobenzoësäure abstammende Oxybenzoësäure der Paraoxybenzoësäure analog zusammengesetzt ist, nur statt Oxyphenyl das isomere Oxybenzyl enthält, so muss die noch aufzufindende vierte isomere Oxysäure in ihrer Zusammensetzung der Salicylsäure entsprechen.

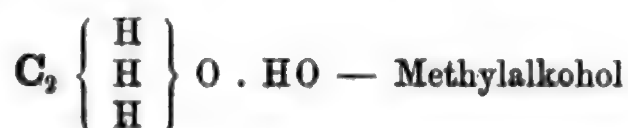
XLII.

Prognose neuer Isomerien;

von Hermann Kolbe.

(Zeitschrift für Chemie, Bd. 7, S. 30; 1864.)

Vor mehreren Jahren habe ich, durch theoretische Betrachtungen geleitet, die Existenz einer neuen Klasse alkoholartiger Körper vorausgesagt[1]), welche mit den normalen Alkoholen isomer, in Folge ihrer Zusammensetzungsweise ebenso wenig wie die Glycole als einfachste Oxydationsproducte Aldehyde und zugehörende Säuren geben. Dahin gehören diejenigen Verbindungen, welche zu dem einfachsten Alkohol, dem Methyloxydhydrat: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$ in ähnlicher Beziehung stehen wie die kohlenstoffreicheren eigentlichen Alkohole, aber nicht wie diese bloss eins der drei Wasserstoffatome des Methyls, sondern zwei oder alle drei durch Alkoholradicale substituirt enthalten, und deren Radicale daher zu dem Methyl in gleichem Verhältnisse stehen, wie das Diäthylamin und Triäthylamin zum Ammoniak:



$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$$ — Methylalkohol



$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}O.HO$$ — Einfach methylirter Methylalkohol (Aethylalkohol)



$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O.HO$$ — Zweifach methylirter Methylalkohol

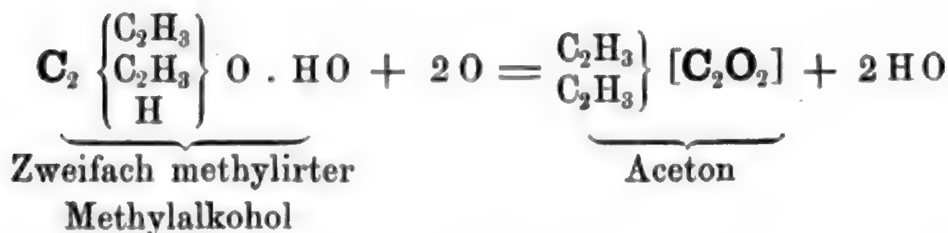


$$C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O.HO$$ — Dreifach methylirter Methylalkohol.

---

[1]) Lehrbuch der org. Chemie, Bd. I, S. 761 u. 762; Annalen der Chemie Bd. CXIII, S. 307; s. oben S. 123.

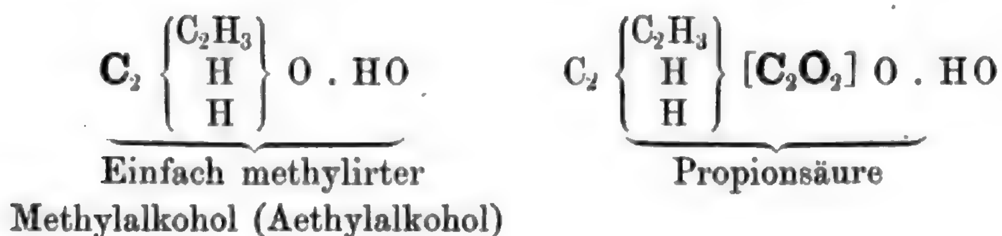
Es ist einleuchtend, dass diejenigen Abkömmlinge des Methylalkohols, welche zwei von den drei Wasserstoffatomen des Methyls durch zusammengesetzte Radicale substituirt enthalten, bei stattfindender Oxydation nicht ein Aldehyd noch eine Säure geben können, sondern ein Aceton liefern müssen: z. B.



$$\underbrace{C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O \, . \, HO}_{\text{Zweifach methylirter Methylalkohol}} + 2\,O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Aceton}} + 2\,HO$$

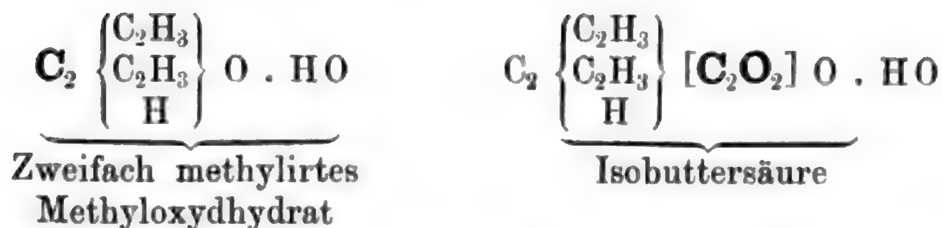
Unzweifelhaft gehört dieser Körperklasse die von Friedel[1]) aus Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff gewonnene Verbindung an.

Die fetten Säuren lassen sich bekanntlich als Ameisensäure betrachten, deren Wasserstoffatom durch Methyl, Aethyl und andere Alkoholradicale substituirt ist. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass Aethyl nichts anderes, als einfach methylirtes Methyl: $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ und Propyl einfach äthylirtes Methyl: $C_2 \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ ist, dass ferner das dem Propyl isomere zweifach methylirte Methyl ebenso wie jenes ein Oxydhydrat (Friedel's Isopropylalkohol) giebt, welches den eigentlichen Alkoholen in sehr vielen Punkten ausserordentlich gleicht, so legt sich von selbst der Gedanke nahe, dass gleich den normalen Alkoholradicalen auch das zweifach (und dreifach) methylirte Methyl und andere analog zusammengesetzte Radicale den Wasserstoff der Ameisensäure zu vertreten vermögen. Auf diese Weise entstehen neue den fetten Säuren isomere Reihen von Säuren, welche zu jenen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich ähnlich verhalten, wie das zweifach methylirte Methyloxydhydrat zum einfach methylirten Methylalkohol, wie nachstehende Formeln versinnlichen:

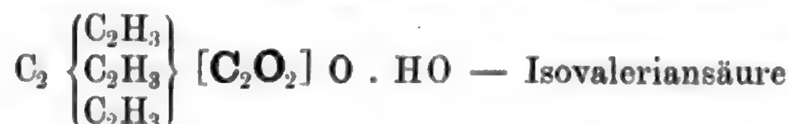


$$\underbrace{C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} O \, . \, HO}_{\text{Einfach methylirter Methylalkohol (Aethylalkohol)}} \qquad \underbrace{C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2] \, O \, . \, HO}_{\text{Propionsäure}}$$

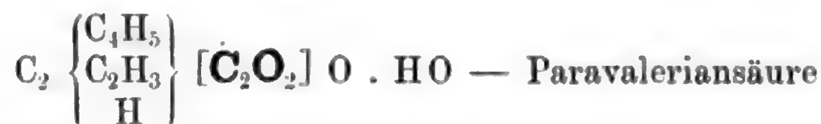
[1]) Annalen der Chemie, Bd CXXIV, S. 324.



Folgerichtig muss auch eine der Valeriansäure isomere Säure existiren, welche dreifach methylirtes Methyl enthält:

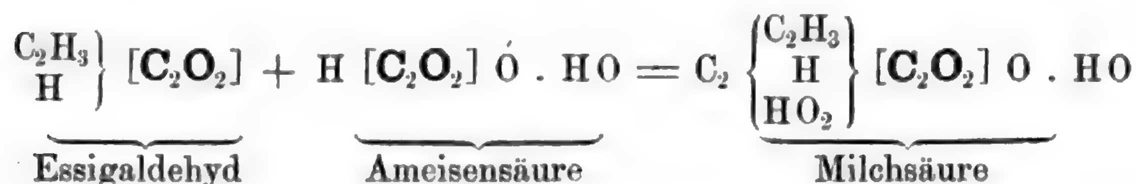


mit welcher ausserdem noch eine dritte, äthylomethylirtes Methyl enthaltende Säure isomer ist:



Säuren von der Constitution jener Isobuttersäure sind meines Wissens noch nicht bekannt, so leicht sie darzustellen sein werden (siehe unten). Dagegen kennen wir von den zugehörenden Oxysäuren schon zwei. Die eine derselben ist die von Städeler aus Aceton durch Behandlung mit Blausäure und Salzsäure dargestellte Acetonsäure [1]), die andere die kürzlich von Frankland aus Oxaläther und Aethylzink gewonnene Isoleucinsäure [2]).

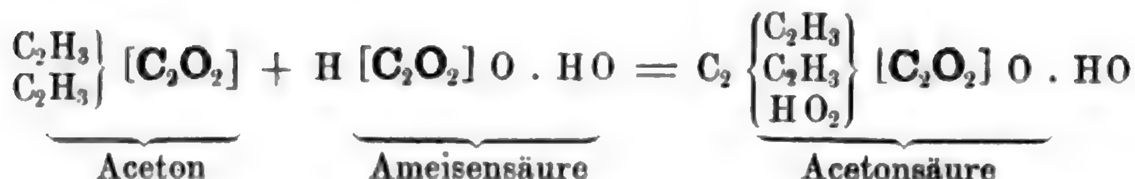
Die Umwandlung des Essigsäurealdehyds in Milchsäure [3]) erfolgt durch directe Vereinigung der aus Blausäure und Salzsäure nascirenden Ameisensäure mit jenem Aldehyd in der Weise, dass letzteres mit dem Wasserstoffatom der Ameisensäure ein Oxyradical bildet, welches als solches sofort die Stelle dieses Wasserstoffs einnimmt.



Wenn unter gleichen Verhältnissen Aceton und nascirende Ameisensäure sich vereinigen, so leuchtet ein, dass das der Milchsäure homologe Product, die Acetonsäure, sich zur Milchsäure ähnlich verhalten wird wie das Aceton zum Aldehyd:

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXI, S. 320. — [2]) Daselbst Bd. CXXVI, S. 109. — [3]) Wislicenus, Annalen der Chemie, Bd. CXXVIII, S. 22.

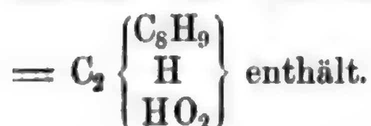


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aceton}} + \underbrace{H\,[C_2O_2]\,O\,.\,HO}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O\,.\,HO}_{\text{Acetonsäure}}$$

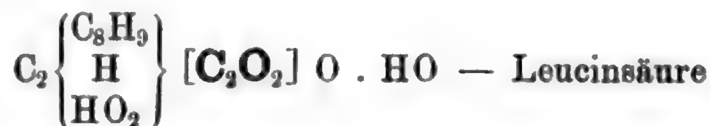
Die Milchsäure und Acetonsäure unterscheiden sich demnach dadurch, dass erstere bei sonst gleichen Bestandtheilen als (den Wasserstoff der Ameisensäure substituirendes) Radical einfach methylirtes Oxymethyl (Oxyäthyl), letztere zweifach methylirtes Oxymethyl enthält. — Man kann ihre Beziehungen auch so ausdrücken: Die Milchsäure ist Oxyessigsäure: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O.HO$, welche eines der drei Wasserstoffatome ihres Oxymethyls durch Methyl vertreten enthält, die Acetonsäure dagegen Oxyessigsäure, worin zwei von jenen drei Wasserstoffatomen durch zwei Atome Methyl substituirt sind.

Die Milchsäure und Acetonsäure sind deshalb nicht eigentlich, wenigstens nicht im strengsten Sinne homolog, sie verhalten sich zu einander etwa wie Methylamin zu Dimethylamin.

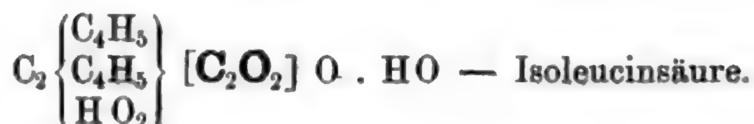
Mit der Acetonsäure wirklich homolog ist Frankland's Isoleucinsäure, welche, statt des zweifach methylirten, zweifach äthylirtes Oxymethyl besitzt, wogegen die wirkliche Leucinsäure, wenigstens die aus dem Valeriansäurealdehyd abgeleitete, Oxyamyl: $C_{10}H_{11}O_2$



$$= C_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}$$ enthält.



$$C_2\left\{\begin{matrix}C_8H_9\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O\,.\,HO \text{ — Leucinsäure}$$



$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O\,.\,HO \text{ — Isoleucinsäure.}$$

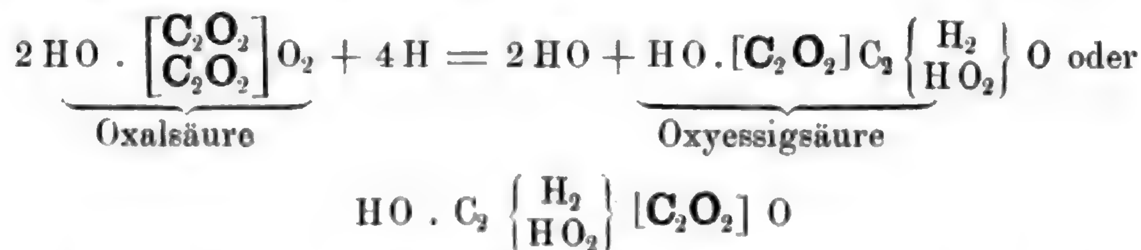
Die Bildung der Isoleucinsäure steht mit dieser Vorstellungsweise in vollem Einklange, und sie gerade hat mich zuerst auf jene Ideen gebracht.

Um die Umwandlung des Oxaläthers durch Aethylzink zu verstehen, muss man auf einfachere Verhältnisse zurückgreifen. Die von Schulze [1]) entdeckte Ueberführung der Oxalsäure in Oxyessigsäure giebt dazu den Schlüssel.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1862, S. 609 und 753.

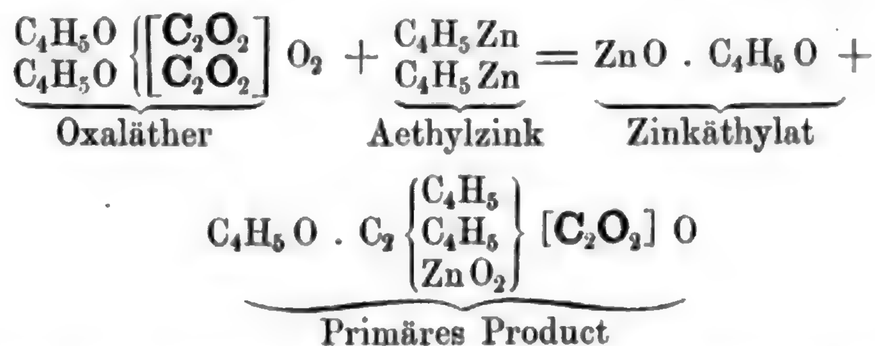
Bei Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Oxalsäure: $2\,HO\,.\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$ wird eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome unter Wasserbildung eliminirt und gleichzeitig eins der beiden Glieder ihres Doppelradicals durch directe Aufnahme von 3 Atom Wasserstoff in Oxymethyl übergeführt: $C_2O_2 + 3\,H = C_2H_3O_2$, welches sofort die Stelle des eliminirten Sauerstoffatoms einnimmt. Das Product, die Oxyessigsäure, ist einbasisch, weil sie nur ein extraradicales Sauerstoffatom besitzt.



$$\underbrace{2\,HO\,.\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Oxalsäure}} + 4\,H = 2\,HO + \underbrace{HO\,.[C_2O_2]\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Oxyessigsäure}} \text{ oder}$$

$$HO\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$$

Ganz ebenso verläuft der Process bei Einwirkung von Aethylzink auf Oxaläther. Eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der Oxalsäure vereinigt sich mit 1 Atom Zink zu Zinkoxyd, und dieses dann mit einem der beiden Aethyloxydatome des Oxaläthers zu Zinkäthylat. Andererseits tritt das von jenem Zinkatom abgetrennte Aethyl, zugleich mit dem Aethyl und Zink eines zweiten Atoms Aethylzink, in die Zusammensetzung der einen Hälfte des Oxalsäuredoppelradicals ein. So entsteht das einatomige Oxyradical: $C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right\}$ welches, wie das Oxymethyl bei obiger Bildung der Oxyessigsäure, die Stelle des eliminirten extraradicalen Sauerstoffatoms einnimmt:

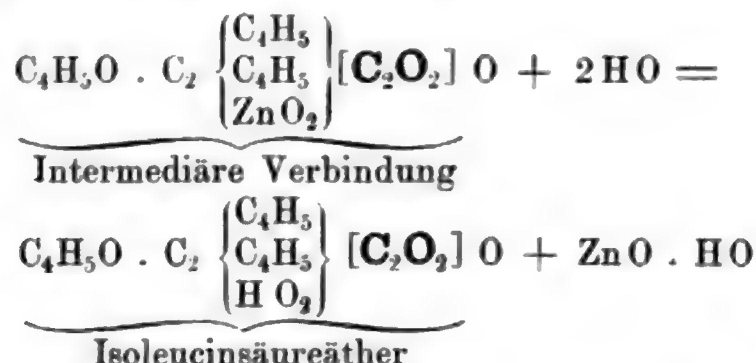


$$\underbrace{\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\left\{\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\right.O_2}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{\begin{matrix}C_4H_5\,Zn\\C_4H_5\,Zn\end{matrix}}_{\text{Aethylzink}} = \underbrace{ZnO\,.\,C_4H_5O}_{\text{Zinkäthylat}} +$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\ZnO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O}_{\text{Primäres Product}}$$

Diese die Bildung der Isoleucinsäure vermittelnde Verbindung kann als Aether einer Oxyessigsäure: $C_4H_5O\,.\,C_2\left\{\begin{matrix}H\\H\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O$, betrachtet werden, welche die drei Wasserstoffatome ihres Oxymethylradicals durch 2 Atom Aethyl und 1 Atom Zink substituirt enthält.

Durch Behandlung mit Wasser zersetzt sie sich nach Frankland leicht in Zinkoxydhydrat und Isoleucinsäureäther:

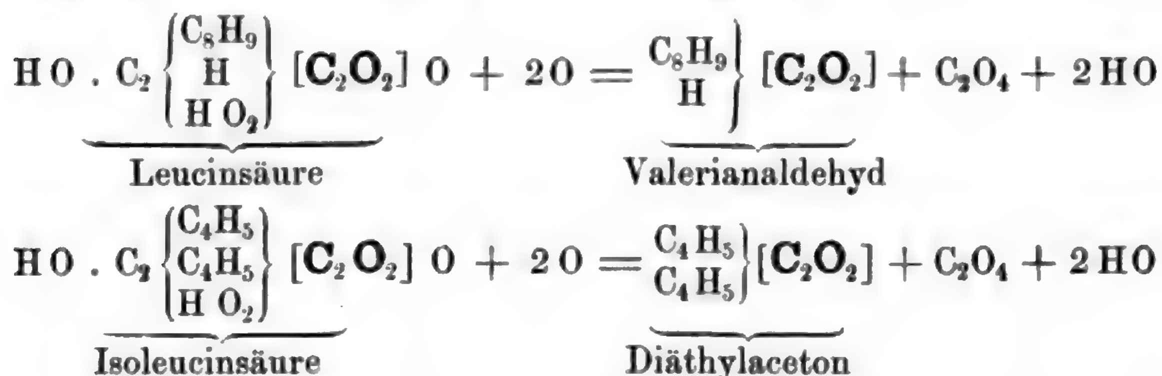


$$\underbrace{C_4H_5O \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ ZnO_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O}_{\text{Intermediäre Verbindung}} + 2HO =$$

$$\underbrace{C_4H_5O \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O}_{\text{Isoleucinsäureäther}} + ZnO \cdot HO$$

welcher durch Kochen mit Aetzbaryt isoleucinsauren Baryt liefert.

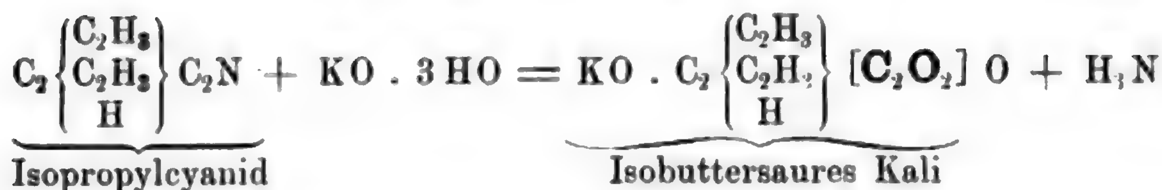
Dass die Isoleucinsäure mit der vom Valeriansäurealdehyd abstammenden Leucinsäure bloss isomer und nicht identisch ist, lässt sich zuverlässig auch experimentell leicht beweisen. Wenn nämlich letztere durch Behandlung mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, wie zu erwarten steht, Valeriansäurealdehyd und Kohlensäure liefert, so wird die Isoleucinsäure bei gleicher Behandlung voraussichtlich Diäthylaceton und Kohlensäure geben:



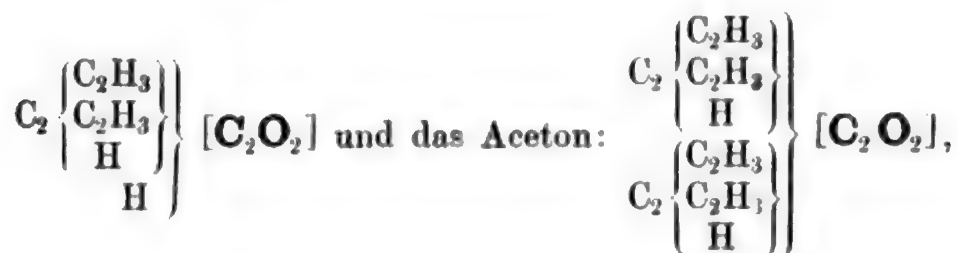
$$\underbrace{HO \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ H\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O}_{\text{Leucinsäure}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Valerianaldehyd}} + C_2O_4 + 2HO$$

$$\underbrace{HO \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H\,O_2 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O}_{\text{Isoleucinsäure}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [C_2O_2]}_{\text{Diäthylaceton}} + C_2O_4 + 2HO$$

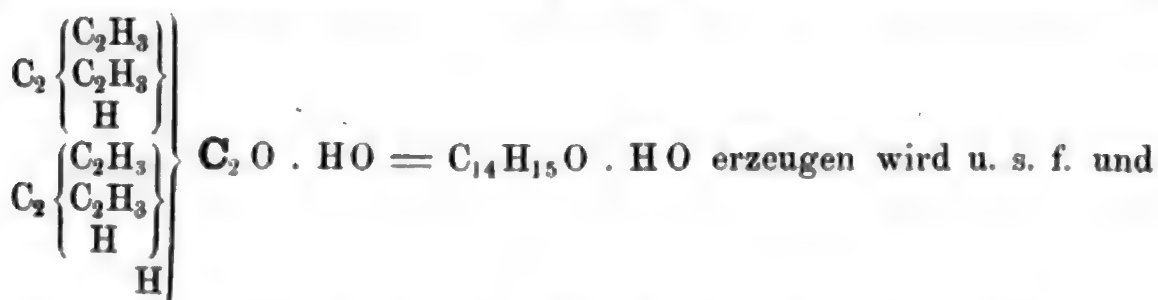
Es wird leicht sein, die der Acetonsäure zugehörende primäre mit der Buttersäure isomere Säure: $HO \cdot C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [C_2O_2]\, O$, überhaupt die Säuren von der Zusammensetzungsweise dieser Isobuttersäure zu gewinnen. Möglich dass die directe Umwandlung der Acetonsäure in Isobuttersäure nach der Lautemann'schen Methode mittelst Jodwasserstoff geschieht; zuverlässig wird man sie aus jener alkoholartigen Verbindung Friedel's: $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O \cdot HO$ durch Verwandlung derselben nach bekannten Methoden in das Cyanid: $C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2N$ und durch Erhitzen des letzteren mit starken Basen oder Säuren gewinnen:



Wenn man sich vergegenwärtigt, dass der Isobuttersäure und den analog zusammengesetzten Säuren auch Isoaldehyde und Isoacetone zugehören, so der Isobuttersäure das Aldehyd:



dass ferner letzteres Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff einen neuen alkoholartigen Körper von der Zusammensetzung:



dass allen diesen zahlreichen Verbindungen noch eine nicht geringere Anzahl solcher Verbindungen parallel geht, in deren ursprünglichem Methyl alle drei Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Radicale substituirt sind; so erhellt, dass die Zahl der möglicher Weise existirenden isomeren Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren, Oxysäuren etc. ausserordentlich gross ist. Sie erhebt sich vollends zu einer schwindelnden Höhe, wenn, wie es scheinen will, die drei Wasserstoffatome des Methyls unter sich nicht gleichwerthig und in Folge dessen z. B. das methyloäthylirte Methyloxydhydrat:





Wenn wirklich Isomerien dieser letzteren Art existiren, so werden die Unterschiede solcher isomerer Alkohole und mehr noch der Aldehyde und Säuren so gering sein, dass dem Mikroskop und Spek-

troskop an Empfindlichkeit vergleichbare neue chemische Hülfsmittel erst noch entdeckt werden müssen, um diese Verschiedenheiten deutlich wahrzunehmen.

Nachtrag.

Friedel hat im vergangenen Jahre eine Notiz veröffentlicht[1]), worin er mittheilt, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Aceton und Wasser ein Alkohol von der Zusammensetzung des Propylalkohols entstehe, welcher sich gleich diesem ätherificiren lässt, auch mit Jodphosphor eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung des Propyljodürs liefert, und von dem er sich vorbehielt, durch weitere Versuche zu entscheiden, ob er als wahres Homologon des gewöhnlichen Alkohols anzusehen sei.

Als mir diese Notiz zu Gesicht kam, war mir augenblicklich klar, dass Friedel in jener Verbindung das erste Glied der Klasse alkoholartiger Körper entdeckt habe, deren Existenz ich nicht nur mehrere Jahre zuvor (s. S. 123) prognosticirt, sondern zu deren Gewinnung ich in meinem Lehrbuche der organischen Chemie Bd. I, S. 761 u. 762 auch schon den Weg bezeichnet hatte, welchen Friedel hernach mit Erfolg betreten hat, und aus deren Zusammensetzungsweise ich schloss, dass sie bei der Oxydation nicht wie die normalen Alkohole ein Aldehyd und eine Säure, sondern ein Aceton geben.

Da Friedel in jener Notiz Nichts über das Verhalten seines Alkohols gegen Oxydationsmittel angegeben, ich aber das grösste Interesse daran hatte, durch dieses Verhalten die Richtigkeit meiner Vorstellungen experimentell bestätigt zu sehen, so hielt ich mich zwar nicht für befugt, Friedel vorzugreifen und selbst jenen einfachen Versuch anzustellen, wohl aber für berechtigt, Friedel auf obige Beziehungen aufmerksam zu machen, und ihn zur Untersuchung der Oxydationsproducte seines Alkohols zu veranlassen. Dies geschah in einer kleinen Notiz, welche ich im November vorigen Jahres in der Zeitschrift für Chemie Bd. V, S. 687; s. oben S. 394 veröffentlichte.

Friedel hat darauf im Maiheft des Bulletin de la Société chimique, welches mir erst jetzt nach sechs Monaten zufällig zu Gesicht

---

[1]) Compt. rend. Bd. LV, S. 53 und Zeitschrift für Chem. und Pharm. Bd. V, S. 460.

gekommen ist, die Richtigkeit meiner Voraussetzung, dass sein Alkohol bei der Oxydation Aceton liefere, bestätigt. Derselbe begleitet die Mittheilung seiner Versuche mit der Bemerkung, es habe meiner theoretischen Ideen nicht bedurft, um dieses Resultat vorauszusehen. Ich lasse dies dahin gestellt sein; sicher ist, dass Friedel jenes Resultat nicht voraus gesehen hat, bis er von mir auf jene Beziehungen aufmerksam gemacht wurde. Der ganze Inhalt seiner ersten Notiz giebt davon den unzweideutigsten Beweis. Hätte Friedel damals nur entfernt vermuthet, dass sein Alkohol sich gegen Oxydationsmittel anders als die normalen Alkohole verhalte, und dass er keine Säure noch ein Aldehyd, sondern Aceton gebe, so würde derselbe bei der grossen Tragweite dieses Verhaltens sicher nicht verfehlt haben, von dieser Vermuthung wenigstens eine Andeutung zu geben.

Es liegt mir fern, Friedel's Verdienst schmälern und den Werth seiner Arbeit verringern zu wollen. Dass er jene Beziehungen nicht sogleich erkannte, und wie es scheint, den Unterschied zwischen meinem Gedankengange und dem seinigen auch jetzt noch nicht begreift, hat darin seinen Grund, dass die Typentheorie, welche sich begnügt, die chemischen Verbindungen nach gemachten Schablonen zu formuliren und künstlich zu classificiren, und welche sich dabei zu sehr an der Oberfläche der Erscheinungen hält, zur Erkennung des inneren physiologischen Zusammenhangs derselben nicht die Schlüssel bietet.

Wie sehr auch Friedel diese Schlüssel fehlen, davon giebt seine Argumentation der Behauptung, es habe meiner theoretischen Ideen nicht bedurft, den deutlichsten Beweis. Jenes Resultat, so argumentirt Friedel, liess sich voraussehen, „weil eine Verbindung, welche aus einer anderen durch Aufnahme von Wasserstoff entstanden ist, wieder in diese sich umwandeln muss, wenn ihr der assimilirte Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzogen wird, wenn nicht im Moment der Aufnahme des Wasserstoffs die Gruppirung der Atome eine totale Aenderung erfährt."

Es giebt zweierlei Arten der Beweisführung, eine empirische und eine wissenschaftliche. Ich mache jene, welche gar noch zu denen gehört, womit man hintennach Alles beweisen kann, Herrn Friedel eben so wenig streitig, als derselbe die letztere für sich in Anspruch nimmt.

Ein anderes Beispiel eigenthümlicher Argumentation giebt Friedel durch folgenden Ausspruch: „der aus Aceton gewonnene

Alkohol unterscheidet sich von den wirklichen Alkoholen nur[1]) durch die Eigenschaften seines Aldehyds; denn das Aceton ist nichts Anderes als das Aldehyd dieses Alkohols". Das heisst mit anderen Worten: Der neue Alkohol liefert gleich den wirklichen Alkoholen ein Aldehyd, nur ist dieses Aldehyd kein Aldehyd, sondern Aceton.

XLIII.

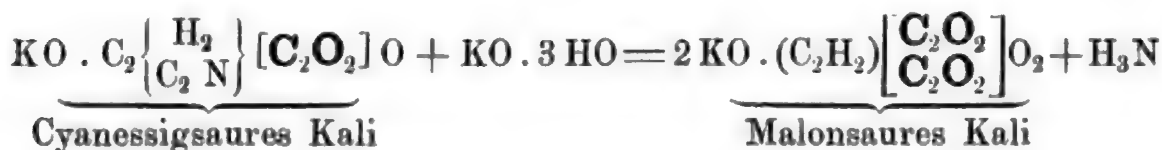
Umwandlung der Monocarbonsäuren in die zugehörenden kohlenstoffreicheren Dicarbonsäuren;

von Hermann Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 131, S. 348; 1864.)

Monochloressigäther wird beim Kochen mit mässig concentrirter wässeriger Lösung von Cyankalium unter reichlicher Ausgabe von Blausäure zersetzt. Neben Chlorkalium und Alkohol entsteht hierbei monocyanessigsaures Kali. Wird die braun gefärbte Lösung eingedampft, hernach mit Schwefelsäure übersättigt, darauf durch wiederholtes Schütteln mit Aether extrahirt und die klar filtrirte ätherische Lösung destillirt, so hinterbleibt krystallisirte Cyanessigsäure von der Zusammensetzung: $HO \,.\, C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O$.

Diese Säure verträgt Kochen mit gewöhnlicher wässeriger Kalilauge, ohne davon angegriffen zu werden. Erst wenn die Kalilauge durch fortgesetztes Kochen grössere Concentration erlangt hat, tritt reichliche Ammoniakentwicklung ein. Wenn kein Ammoniak mehr ausgegeben wird, ist die Cyanessigsäure vollständig in Malonsäure umgewandelt:



$$\underbrace{KO \,.\, C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2N\end{matrix}\right\}[\mathbf{C_2O_2}]\,O}_{\text{Cyanessigsaures Kali}} + KO \,.\, 3\,HO = \underbrace{2\,KO \,.\, (C_2H_2)\left[\begin{matrix}\mathbf{C_2O_2}\\\mathbf{C_2O_2}\end{matrix}\right]O_2}_{\text{Malonsaures Kali}} + H_3N$$

---

[1]) Friedel scheint zudem übersehen zu haben, dass sein Alkohol bei der Oxydation keine Säure liefert.

Die gebildete Malonsäure lässt sich aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung durch Aether leicht ausziehen und ist nach einmaligem Umkrystallisiren ganz rein.

In gleicher Weise wird die Propionsäure sich in Bernsteinsäure überführen lassen, und wird man auch die dreibasischen Säuren aus den zugehörenden einfach-cyanirten zweibasischen oder zweifach-cyanirten einbasischen Säuren gewinnen.

Eine Mittheilung gleichen Inhalts hatte ich im März dieses Jahres der Chemical Society in London zugeschickt; dieselbe findet sich im Aprilheft des Journal of the Chemical Society abgedruckt. In demselben Hefte hat Hugo Müller die ersten Resultate einer Arbeit über denselben Gegenstand unter dem Titel „über eine neue Bildungsweise der Malonsäure und Bernsteinsäure" kurz mitgetheilt. Wir haben uns dann vereinigt, die Untersuchung über cyanirte organische Verbindungen und deren Zersetzungsproducte gemeinschaftlich auszuführen, und die ausführlichere Darlegung der Resultate später zusammen zu veröffentlichen.

XLIV.

Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure [1];

von Dr. Max Herrmann.

(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 75; 1864.)

Versetzt man einen Ueberschuss von Benzoësäure in Wasser mit Natriumamalgam und erhitzt zum mässigen Kochen, so wird der nascirende Wasserstoff vollständig consumirt, und verhindert man die Neutralisation und Auflösung der Säure, indem durch Zusatz von Salzsäure die Reaction schwach sauer gehalten wird, so treten allmä-

[1] Herr Professor Kolbe, der die Resultate eines vorläufigen Versuches über die Veränderung der Benzoësäure durch Wasserstoff im Entwickelungszustande in den Annalen der Chemie, Bd. CXVIII, S. 122 beschrieb, hatte die Güte, mir diesen Gegenstand zur Bearbeitung zu überlassen.

lig folgende Veränderungen ein: Die Flüssigkeit riecht zuerst stark nach Bittermandelöl, sodann scheidet die Salzsäure neben unveränderter Benzoësäure einen ölartigen Körper ab, bis schliesslich jene vollkommen verschwindet und dieser allein in der sauren Flüssigkeit wahrgenommen wird.

Da die Einwirkung des Wasserstoffs in salzsaurer und concentrirter Lösung viel energischer ist, als in alkalischer und verdünnter, da somit bei der ziemlich bedeutenden Quantität von Benzoësäure, welche dem Versuche zur Gewinnung eines genügenden Untersuchungsmaterials unterworfen werden muss, die Befreiung der Masse von dem sich bildenden Kochsalze von Zeit zu Zeit nothwendig wird, so wurde in folgender Weise verfahren:

Die Benzoësäure wurde mit einer auch in Hitze zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in eine tubulirte Retorte gebracht, die mit einem Kühlapparat verbunden war. In den Tubulus wurde allmälig Natriumamalgam eingetragen, während die beim Kochen sich entwickelnden Dämpfe in die Vorlage überdestillirten. Ferner konnte durch den Tubulus in die Flüssigkeit zu jeder Zeit, wenn die saure Reaction in eine alkalische übergehen wollte, Salzsäuregas eingeleitet werden. Hatte sich eine der Flüssigkeit entsprechende Menge Chlornatrium gebildet, so wurde, nachdem die Reaction alkalisch geworden, abdestillirt, bis der Geruch nach Bittermandelöl in der Retorte nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Der Rückstand wurde mit Aether geschüttelt und nach Abheben des Aethers die an das Natron gebundene Säure durch Salzsäure abgeschieden. Hierauf wurde die Säure wiederum in die Retorte gebracht und die Operation so lange wiederholt, bis sich durch Salzsäure ein Oel abscheiden liess, welches in der Kälte nicht mehr erstarrte.

Auf diese Weise waren folgende Producte gewonnen:

I. Ein nach Bittermandelöl riechendes Destillat, in welchem ein Oel theils am Boden sich abgeschieden hatte, theils in kleinen Tröpfchen suspendirt war.

II. Durch Ausziehen des alkalischen Rückstandes mit Aether ein etwas schwerflüssiges, aromatisches Oel, welches nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Brei erstarrte.

III. Durch Zusatz von Salzsäure zu der an Aether nichts mehr abgebenden Lösung eine gelbliche, widerlich riechende ölige Säure, welche ebenfalls durch Schütteln mit Aether isolirt werden konnte.

I. Der Geruch des im Destillate befindlichen Oeles musste zu der Vermuthung führen, dass dasselbe Bittermandelöl sei. Die Rea-

ction mit saurem schwefligsaurem Natron ergab indess ein negatives Resultat. Da nun das Oel [1]) mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigte, so wurde es durch Schütteln mit Aether von dem Wasser getrennt. Das durch Destillation gereinigte Product erwies sich als der von Cannizzaro entdeckte Alkohol der Benzoësäure. Es ist ein helles, stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 200° C. [2]) siedet und dem Bittermandelöl ähnlich riecht. Mit kaltem Wasser mischt sich der Alkohol nicht, in kochendem dagegen löst er sich, ohne sich beim Erkalten wieder auszuscheiden. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht löslich. Er brennt mit stark leuchtender, russender Flamme.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2195 Grm. des Alkohols lieferten 0,626 Grm. Kohlensäure und 0,147 Grm. Wasser.

II. 0,2605 Grm. lieferten 0,745 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung entspricht hiermit der Formel des Tolyloxydhydrats $C_{14}H_8O_2 = HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O$:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	84	77,8	77,8	77,7
H_8	8	7,4	7,4	7,4
O_2	16	14,8	—	—
	108	100,0		

Da der Alkohol hinsichtlich der Menge das Hauptproduct der Zersetzung bildet, so kann zur Darstellung desselben dieses Verfahren als das verhältnissmässig leichteste und ergiebigste angesehen werden. Neben ihm entsteht noch eine dem Bittermandelöl ähnlich aber schärfer riechende Flüssigkeit, welche sich jedoch wegen der geringen Menge der Untersuchung entzieht.

II. Kocht man die krystallinische Masse mit Wasser aus, so schmilzt sie theils zu Oeltropfen, theils löst sie sich auf. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Körper in weissen krystallinischen Schüppchen ab, während die Oeltropfen auf dem Filter zu einer harzartigen Masse erstarren. Das Harz löst sich in Alkohol und Aether und scheint durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure dem Geruche nach in Bittermandelöl

[1]) Ein Theil dieses Oeles bleibt in der Retorte zurück, weil es sich in Alkalien schwieriger löst, als in Wasser.

[2]) Cannizzaro giebt 204° C. an.

verwandelt zu werden. Der krystallinische Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und ziemlich löslich in kochendem Wasser, aus welchem er nach dem Erkalten in den feinen Schüppchen grösstentheils wieder herausfällt. Man muss ihn einigemal umkrystallisiren, um ihn in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 116° C.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

I. 0,241 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,694 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

II. 0,239 Grm. der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gaben 0,687 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

Die Formel dieses Körpers ist hiernach: $C_{14}H_7O_2$ oder verdoppelt: $C_{28}H_{14}O_4$.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	78,5	78,5	78,4
H_7	7	6,5	6,4	6,6
O_2	16	15,0	—	—
	107	100,0		

Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt er sich in eine krystallinische Masse, welche, leichter als Wasser, beim Kochen desselben zu einem darauf schwimmenden Oele schmilzt und beim Erkalten zu nadelförmigen Krystallen erstarrt.

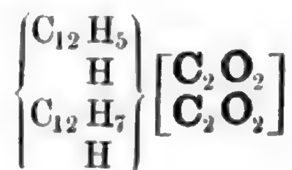
Anhaltendes Kochen mit Kalilauge verändert den Körper nicht; durch trockne Destillation verwandelt er sich vollständig in Bittermandelöl.

Destillirt man dagegen im Kohlensäurestrom, so erhält man ein Sublimat von schönen, zarten Nadeln, während in der Retorte ein harzartiger, eigenthümlich aromatisch riechender Körper zurückbleibt.

Das Sublimat, welches stark sauer reagirt, löst sich leicht in warmem Wasser und krystallisirt nach dem Erkalten in schönen Nadeln wieder heraus. Mit Silberoxyd erhält man eine in Blättchen krystallisirende Verbindung, welche ebenfalls in warmem Wasser leicht löslich ist. Die Frage, ob dieses Sublimat Benzoësäure ist, muss vorläufig offen bleiben, da das Material zur Untersuchung nicht hinreichte. Der Körper ist isomer mit dem Hydrobenzoïn, welches von Zinin durch Einwirkung des aus Zink und Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffs auf Benzoëaldehyd dargestellt worden ist. Ueber seine chemische Constitution lässt sich bei der dürftigen Kenntniss der Zersetzungsproducte eine klare Vorstellung noch nicht

gewinnen. Auf Grund der Beobachtung, dass der Körper durch trockne Destillation in Bittermandelöl sich umwandelt, könnte man die Annahme machen, dass er eine Verbindung sei von Benzoëaldehyd und einem an 2 Atomen Wasserstoff reicheren Aldehyd, welche beiden Atome Wasserstoff beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft dann leicht oxydirt würden.

Die Formel wäre also:



III. Der dritte Körper, welchen man durch Zersetzung der alkalischen Lösung mit Salzsäure erhält, ist eine flüchtige Säure von der Beschaffenheit eines leichtflüssigen Oeles und von äusserst widerlichem, an Baldriansäure deutlich erinnerndem Geruch. In Wasser sinkt sie unter, löst sich jedoch ein wenig darin auf; in Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, ist sehr gering; doch treibt sie aus den kohlensauren Alkalien beim Erhitzen die Kohlensäure aus. Das Natron- und Kalksalz lösen sich schwierig in heissem Alkohol, scheiden sich jedoch beim Erkalten nicht aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe bleibt eine ziemlich weisse und pulverisirbare Masse zurück. Beide Salze ziehen begierig Wasser an. Es scheint übrigens unmöglich, sie in vollkommen reinem Zustande darzustellen, denn es gelang mir nicht, übereinstimmende Resultate bei den zahlreichen Analysen derselben zu erzielen. An der Luft zersetzen sich die Salze, wahrscheinlich durch Oxydation der Säure, sehr schnell.

Da es bei der anscheinend leichten Zersetzbarkeit nicht rathsam war, die Säure zu destilliren und im freien Zustande zu untersuchen, so wurde der Versuch gemacht, sie zu ätherificiren. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung wurde der Aether erhalten, welcher, durch wiederholtes Waschen mit Wasser, durch Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren gereinigt, als eine helle, durchsichtige und leichtbewegliche Flüssigkeit sich darstellte. Der Geruch ist dem des Baldrianäthers ähnlich, nur noch schärfer; er wird jedoch durch Zersetzung des Körpers an der Luft höchst unangenehm und erschwert durch das lange Haften an den Kleidern, ebenso wie die freie Säure, die Untersuchung.

Die geringe Menge des gereinigten Aethers, welche nach den fruchtlosen Versuchen der Reindarstellung der Salze und der Analy-

sen noch gewonnen werden konnte, war zu einer genauen Siedepunktsbestimmung leider nicht hinreichend.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

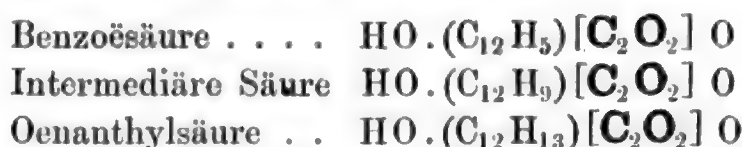
I. 0,257 Grm. Aether gaben 0,658 Grm. Kohlensäure und 0,206 Grm. Wasser.

II. 0,286 Grm. Aether gaben 0,733 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4$, wie folgende Zusammenstellung nachweist:

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{18}	108	70,1	69,8	69,9
H_{14}	14	9,1	9,0	9,1
O_4	32	20,8	—	—
	154	100,0		

Die Formel der Säure ist somit $C_{14}H_9O_3 . HO$, oder mit Zugrundelegung des Radicals $(C_{12}H_9) = HO . (C_{12}H_9)[C_2O_2]\ O$, d. h. das Radical dieser Säure enthält 4 Atome Wasserstoff mehr, als das der Benzoësäure. Sie bildet also in dem Verhältniss des gleichen Kohlenstoffs zum Wasserstoff ein intermediäres Glied zwischen den Säuren, welche in den beiden Reihen der aromatischen und fetten Säuren correspondiren, nämlich der Benzoësäure (ihrer Muttersubstanz) und der Oenanthylsäure:


Benzoësäure . . . . $HO . (C_{12}H_5)[C_2O_2]\ O$
Intermediäre Säure $HO . (C_{12}H_9)[C_2O_2]\ O$
Oenanthylsäure . . $HO . (C_{12}H_{13})[C_2O_2]\ O$

In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure, welche ich Benzoleïnsäure nenne, von den fetten Säuren nur durch das grössere specifische Gewicht. Einer weiteren Aufnahme von Wasserstoff scheint sie nicht fähig zu sein; doch behalte ich mir ein bestimmteres Urtheil hierüber, wie einige andere ergänzende Angaben für eine spätere Zeit vor.

Fragen wir nun nach der Entstehung der beiden Hauptproducte bei dieser Einwirkung des Wasserstoffs auf Benzoësäure, so müssen wir annehmen, dass der grösste Theil derselben durch Verlust von 2 Atomen Sauerstoff zuerst in Aldehyd und darauf sofort durch weitere Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in den Alkohol sich umwandelt, während der kleinere Theil der Säure direct, ohne Alteration des Sauerstoffs, 4 Atome Wasserstoff aufnimmt.

XLV.

Ueber eine neue Klasse organischer Schwefelverbindungen;

von Adolf von Oefele aus München.

(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 82; 1864.)

Einfach-Schwefeläthyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam auf einander. Erhitzt man aber ein Gemenge äquivalenter Mengen derselben mit etwas Wasser in einer Retorte mit aufwärts gekehrtem Hals, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden ist, und erhält das Gemisch mehrere Stunden lang im Sieden, so nimmt dasselbe nach und nach eine immer dunklere Farbe an und die erkaltete Masse setzt nach längerem Stehen eine krystallinische Verbindung ab. Man bringt dieselbe auf ein Filter, presst die vom flüssig Gebliebenen möglichst getrennte Substanz wiederholt zwischen Fliesspapier ab, und krystallisirt aus möglichst wenig warmem Wasser um. Die anfangs gelblich gefärbte Verbindung wird dadurch ziemlich farblos erhalten.

Durch Trocknen im Vacuum oder im Exsiccator erhält man sie leicht frei von Wasser. Die Analyse lieferte folgende Resultate.

I. 0,2805 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,164 Grm. Wasser und 0,3005 Grm. Kohlensäure.

II. 0,4175 Grm. gaben 0,241 Grm. Wasser und 0,4505 Grm. Kohlensäure.

III. 0,5235 Grm., durch Glühen mit Aetzkalk zersetzt, gaben 0,4925 Grm. Jodsilber und 0,0057 Grm. Silber.

IV. 0,3965 Grm., durch Glühen mit Aetzkalk zuletzt im Sauerstoffstrom zersetzt, gaben 0,3932 Grm. schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
C_{12}	72	29,3	29,2	29,4
H_{15}	15	6,1	6,4	6,3
S_2	32	13,0	13,6	—
J	127	51,6	52,2	—
	246	100,0		

Die Verbindung enthält demnach die Elemente von 1 Atom Einfach-Schwefeläthyl und 1 At. Jodäthyl. Sie ist ihrem chemischen Verhalten nach als das Jodür eines aus 2 At. Schwefel und 3 At. Aethyl zusammengesetzten Radicals: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2$ zu betrachten, welches ich nach Analogie des ähnlich zusammengesetzten Triäthylamins Triäthylsulfin nenne.

Das Triäthylsulfinjodür entsteht auch durch Destillation eines Gemisches von alkoholischer Lösung von Einfach-Schwefelkalium und überschüssigem Jodäthyl. Beim Vermischen des Destillats mit Wasser bilden sich drei Flüssigkeitsschichten; die obere besteht hauptsächlich aus Einfach-Schwefeläthyl, die mittlere aus alkoholhaltigem Wasser und die untere aus Schwefeläthyl aufgelöst enthaltendem Jodäthyl. In diesem unteren von den anderen Flüssigkeitsschichten getrennten Oele bildet sich nach längerem Stehen eine reichliche Krystallisation von schwach gefärbtem Triäthylsulfinjodür. Eine wie es scheint noch grössere Menge davon ist in jenem hauptsächlich aus Jodkalium bestehenden Destillationsrückstande enthalten. Man trennt es vom Jodkalium am besten durch oft wiederholtes Auskochen mit Chloroform. Die vereinigten klar filtrirten Auszüge werden destillirt, der Salzrückstand abgepresst und das Triäthylsulfinjodür durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Triäthylsulfinjodür: $(C_4H_5)_3\mathbf{S}_2J$ lässt sich nicht wohl in gut ausgebildeten grösseren Krystallen erhalten. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in farb- und geruchlosen dünnen Blättchen, welche sich unter dem Mikroskope theilweise als rechtwinklige Prismen darstellen. Man darf das Salz übrigens nicht unnöthig oft umkrystallisiren, weil es dabei immer eine partielle Zersetzung in Jodäthyl und Schwefeläthyl erleidet.

Es hat einen widrigen Geschmack, ist wie in Wasser so auch in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Auch von Chloroform wird es gelöst, jedoch weit weniger leicht, als von Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ausgabe von Schwefeläthyl und mit Abscheidung von Jod.

Wird die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so fällt sofort Jodsilber nieder, und die Lösung enthält salpetersaures Triäthylsulfinoxyd.

Triäthylsulfinoxydhydrat: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2\,O.HO$. Das Triäthyl-

sulfinjodür wird in wässeriger Lösung durch Schütteln mit schwach überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber leicht zersetzt. Die Umwandlung vollzieht sich schnell durch einmaliges Aufkochen des Gemisches. Die vom Jodsilber abfiltrirte jodfreie klare Flüssigkeit reagirt stark alkalisch, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, fällt die verschiedenen Metallsalze gleich dem Kalihydrat, und hinterlässt beim Verdampfen, zuletzt im Vacuum oder auch unter dem Exsiccator, eine in deutlichen regelmässigen Krystallen anschiessende Verbindung, welche ihrer Bildungsweise und Verhalten nach als Triäthylsulfinoxydhydrat anzusprechen ist.

Diese Substanz zieht äusserst rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliesst so rasch, dass eine Analyse davon nicht zugeführt werden konnte. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird sie zersetzt, unter reichlicher Ausgabe stinkender, Schwefeläthyl enthaltender Dämpfe.

Durch Neutralisiren des Triäthylsulfinoxyds mit Säuren erhält man leicht die betreffenden Salze. Das schwefelsaure, oxalsaure und salzsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich, schwer krystallisirt zu erhalten und an der Luft zerfliesslich.

Beim Vermischen der verdünnten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht kein Niederschlag. Dampft man nachher die Flüssigkeit ein, so krystallisirt bei einiger Concentration während des Erkaltens das Platindoppelsalz in prachtvollen, zolllangen, dunkelrothgelben Prismen aus.

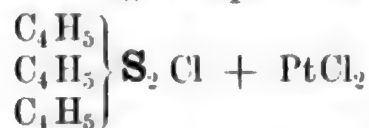
0,3195 Grm. dieses Platinsalzes gaben bei der Verbrennung 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,142 Grm. Wasser.

0,302 Grm. gaben 0,091 Grm. Platin.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72,0	22,2	21,9
H_{15}	15,0	4,6	4,9
S_2	32,0	9,9	-
Cl_3	106,5	32,9	—
Pt	98,5	30,4	30,1
	324,0	100,0	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} \mathbf{S}_2\,Cl + PtCl_2$$

Dieses Platindoppelsalz ist luftbeständig, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol wenig löslich; es wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol grösstentheils niedergeschlagen.

Das Triäthylsulfinjodür und Triäthylsulfinoxydhydrat sind Verbindungen des vieratomigen Schwefels und in dieser Beziehung der schwefligen Säure zu vergleichen. Da letztere leicht noch je zwei einatomige Radicale mehr aufnimmt, und sich damit zu Verbindungen des sechsatomigen Schwefels umwandelt, so ist zu erwarten, dass es gelingen wird, auch den beschriebenen Triäthylsulfinverbindungen noch zwei einatomige Elemente mehr zuzuführen, und aus dem Triäthylsulfinjodür etwa ein Triäthylsulfinjodid: $(C_4H_5)_3 \mathbf{S}_2 J_3$, und aus dem Triäthylsulfinoxydhydrat eine Triäthylsulfinsäure: $(C_4H_5)_3[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_2]O$. HO, wenn anders letztere Substanz mit sauren Eigenschaften begabt ist, zu erzeugen. — In dieser Richtung und auch nach anderen Seiten hin beabsichtige ich, die Triäthylsulfinverbindungen und die analog zusammengesetzten Körper weiter zu untersuchen.

XLVI.

Ueber Diäthylsulfon;

von Adolf von Oefele aus München.

(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 86; 1864.)

Zweifach-Schwefeläthyl: $(C_4H_5)\mathbf{S}_2$, geht bekanntlich durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Aethylschwefelsäure: $HO.(C_4H_5)[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]O$, eine Verbindung des sechsatomigen Schwefels: $\mathbf{S}_2$, über; es verhält sich in dieser Beziehung eben so wie der Schwefel, bloss mit dem Unterschiede, dass es nicht sechs, sondern nur fünf Atome Sauerstoff bindet, und zwar deshalb, weil die Sättigungscapacität des Schwefels durch die Vereinigung mit dem Aethylatom bereits um eine Einheit befriedigt ist. Man betrachtet demgemäss auch jene Aethylschwefelsäure als Substitutionsproduct der Schwefelsäure, nämlich als Schwefelsäure, welche an Stelle eines der sechs Sauerstoffatome (und zwar eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome) ein Atom Aethyl enthält.

Diese Erwägungen liessen Prof. Kolbe, auf dessen Veranlassung die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt sind,

schliessen, dass das Einfach-Schwefeläthyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$, worin die Sättigungscapacität des Schwefels schon um zwei Einheiten befriedigt ist, bei der Oxydation mit Salpetersäure daraus höchstens nur noch vier Atome Sauerstoff aufnehmen könne, vorausgesetzt, dass nicht durch tiefer eingreifende Zersetzung ein Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt wird. Das Experiment hat die erstere Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Wird Einfach-Schwefeläthyl mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, so tritt schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe eine sehr heftige Reaction ein. Man lässt deshalb das Schwefeläthyl am Besten tropfenweise in die Salpetersäure einfliessen, und zwar in einer tubulirten Retorte mit langem aufwärts gekehrtem Halse, in welchem das verflüchtigte, bei der ersten Berührung mit Salpetersäure unverändert gebliebene Schwefeläthyl condensirt wieder zurückfliesst. Die Erhitzung bei jener Reaction ist so stark, dass dadurch jede Erwärmung von Aussen unnöthig wird. Von Schwefelsäure entsteht hierbei kaum eine Spur.

Man erhält zuletzt eine homogene saure Flüssigkeit, welche, nachdem daraus die Salpetersäure im Wasserbade verdampft ist, beim nachherigen Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man die Verbindung leicht rein.

0,2257 Grm. derselben, mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,171 Grm. Wasser und 0,329 Grm. Kohlensäure.

0,2835 Grm. mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben 0,547 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_8	48	39,4	39,7
H_{10}	10	8,2	8,3
S_2	32	26,2	26,1
O_4	32	26,2	—
	122	100,0	

Die Zusammensetzung der analysirten Verbindung lässt sich durch die Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]$ ausdrücken. Sie lässt sich als Derivat der Schwefelsäure betrachten, welches an Stelle der beiden extraradicalen Sauerstoffatome der letzteren zwei Atome Aethyl enthält. Ich bezeichne sie mit dem Namen „Diäthylsulfon" und betrachte sie dem Diphenylsulfon $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{S}_2\mathbf{O}_4]$ (Sulfobenzid) analog constituirt.

Das Diäthylsulfon besitzt folgende Eigenschaften. Es ist in Wasser (1 Thl. erfordert 6,4 Thle. Wasser von 16⁰ C. zur Lösung) und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus sehr leicht in farblosen dünnen Tafeln von beträchtlicher Ausdehnung. Die Krystalle [1]) gehören dem **rhombischen System** an und lassen sich als Combinationen des vorwaltenden Brachypinakoïds b, welches die Krystalle tafelförmig erscheinen lässt, mit dem Prisma p, der rhombischen Pyramide o und dem Makrodoma r betrachten. Mitunter war auch ein Brachydoma bemerkbar.



Wenn die makrodiagonale Polkante der Pyramide P mit X, die Brachydiagonale mit Y, die Basiskante mit Z bezeichnet wird, die Neigung von X zur Hauptaxe mit α, von Y zu derselben mit β und die der Basiskante zur Makrodiagonale mit γ, so lässt sich aus Y und γ (dieses $= 31^{0}20'$ gefunden) $\beta = 56^{0}6'$ berechnen und daraus das Verhältniss der Brachydiagonale a zur Makrodiagonale b zur Hauptaxe $c = 0{,}60881 : 1 : 0{,}40911$.

Aus X und γ berechnet sich $\alpha = 67^{0}28'$ und daraus $a : b : c = 0{,}60881 : 1 : 0{,}41488$ oder das mittlere Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}60881 : 1 : 0{,}41199.$$

Es wurde gefunden:

	Durch Messung:	Durch Rechnung aus dem mittleren Axenverhältniss:
$p : p = \infty P : \infty P$	$= 117^{0}\,20'$	$117^{0}\,12'$
$b : p = \infty \breve{P} \infty : \infty P$	$= 121^{0}\,20'$	
$o : o = P : P$ (in der brachydiag. Polkante $= Y$	$= 142^{0}\,30'$	$142^{0}\,30'$
$o : b = P : \infty \breve{P} \infty$	$= 108^{0}\,40'$	
$b : r = \infty \bar{P} \infty : \breve{P} \infty$	$= 90^{0}\ 0'$	
$o : o = P : P$ in der Basis $= Z$	$= 77^{0}$ ungefähr	$77^{0}\,10'$
$o : o = P : P$ über die brachydiag. Basisecke	$= 64^{0}\,30'$	$64^{0}\ 4'$
$o : p = P : \infty P$	$= 128^{0}\,40'$	
X		$115^{0}\,56'$

Die Individuen sind sehr vollkommen nach $\infty \breve{P} \infty$ spaltbar und gaben auf diesen Flächen scharfe Spiegelbilder, auf den anderen weniger deutliche.

---

[1]) Die krystallographischen Bestimmungen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Knop in Giessen.

Das Diäthylsulfon schmilzt bei 70° C., die geschmolzene Masse erstarrt erst wieder bei 50° C. Schon unter 100° C. beginnt es zu sublimiren, siedet aber erst bei 248° C. und lässt sich bei dieser Temperatur unverändert überdestilliren. — Fünffach-Chlorphosphor, Jod, Jodwasserstoffsäure und Aethylzink üben keine Einwirkung darauf aus, rauchende Salpetersäure lässt sich unverändert davon abdestilliren. Auch beim Erhitzen mit starker Salpetersäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre über 100° C. entsteht keine Schwefelsäure, noch findet überhaupt Zersetzung statt. — Nascirender Wasserstoff, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, reducirt es zu Einfach-Schwefeläthyl.

In der Bd. CXXVII, S. 370 der Annalen der Chemie gegebenen kurzen Notiz erwähnte ich eines anderen in Wasser löslichen Oxydationsproductes des Einfach-Schwefeläthyls, welches man daraus durch Behandlung mit verdünnterer Salpetersäure gewinnt. Die Reindarstellung dieser Substanz bietet grosse Schwierigkeiten und es ist mir deshalb bis jetzt noch nicht gelungen, ihre Zusammensetzung festzustellen. Sie ist ohne Zweifel eine intermediäre Oxydationsstufe, wie schon daraus hervorgeht, dass ihre salpetersaure Lösung, welche beim Abdampfen für sich keine Spur von Diäthylsulfon absetzt, nach Behandlung mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln, z. B. chromsaurem Kali, reichliche Mengen von Diäthylsulfon liefert. Ich werde die Untersuchung dieser Verbindung fortsetzen.

XLVII.

Ueber Naphtylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelnaphtyl;

von Arnulf Schertel aus München.

(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 91; 1864.)

Nachdem Vogt[1]) das Chlorid der Phenylschwefelsäure durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in Phenylmercaptan umgewandelt hat, wird durch die vielfache Aehnlichkeit der Phenylverbindungen mit den correspondirenden, vom Naphtalin sich ableitenden Verbindungen die Frage angeregt, ob sich auf gleiche Weise aus dem Chlorid der Naphtylschwefelsäure das Naphtylsulfhydrat und Zweifach-Schwefelnaphtyl erzeugen lasse. Die auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe in dieser Richtung angestellten Versuche, über welche ich nachstehend berichte, haben jene Vermuthung bestätigt.

Wird in einer geräumigen Flasche eine grössere Menge granulirtes Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und dieser Mischung, sobald sehr lebhafte Gasentwickelung eingetreten ist, Naphtylsulfonchlorid[2]) hinzugefügt, darauf die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs unter öfterem Zusatz neuer Schwefelsäure 18 bis 24 Stunden unterhalten, so geht bei nachheriger Destillation mit den Wasserdämpfen ein unangenehm riechendes, schweres Oel über, welches, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, mit folgenden Resultaten analysirt wurde.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXIX, S. 142; s. oben S. 251.

[2]) Die Darstellung des Naphtylsulfonchlorids geschah nach dem von Kimberly (Annalen der Chemie, Bd. CXIV, S. 129 ff.) angegebenen Verfahren. Scharf getrocknetes naphtylschwefelsaures Natron wurde in einer Reibschale mit Fünffach-Chlorphosphor innig gemengt, die erstarrte Masse mit Wasser öfters ausgewaschen, zwischen Papier abgepresst und aus alkoholfreiem Aether umkrystallisirt.

I. 0,390 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 1,072 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

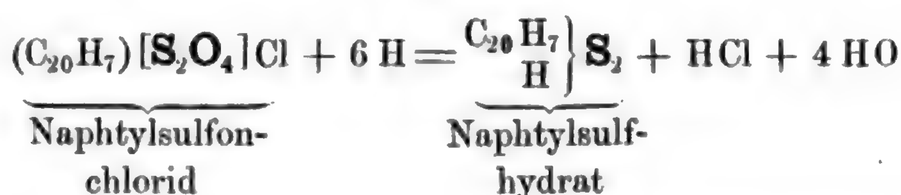
II. 0,216 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,590 Grm. Kohlensäure und 0,104 Grm. Wasser.

III. 0,205 Grm., mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali erhitzt, lieferten 0,309 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{20}	120	75	74,9	74,9	—
H_8	8	5	5,1	5,3	—
S_2	32	20	—	—	20,4
	160	100			

Diese Verbindung hat demnach die Zusammensetzung des Naphtylsulfhydrats. Ihre Bildung ist durch folgende Gleichung leicht zu interpretiren:



$$\underbrace{(C_{20}H_7)[\mathbf{S_2O_4}]Cl}_{\text{Naphtylsulfonchlorid}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2}_{\text{Naphtylsulfhydrat}} + HCl + 4\,HO$$

Das Naphtylsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$ hat folgende Eigenschaften. In der angegebenen Weise gereinigt ist es ein farbloses, stark Licht brechendes Oel von unangenehmem, jedoch nicht sehr intensivem Geruch, nicht mischbar mit Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Auch in wässerigen Alkalien löst es sich in geringer Menge und wird daraus durch Säuren milchig wieder ausgeschieden. — Es hat 1,146 specif. Gew. bei 23° C., siedet bei 285° C. und lässt sich unzersetzt beinahe bis zum letzten Tropfen abdestilliren. — Von Papier aufgesogen in die Weingeistflamme gebracht, verbrennt es mit stark russender Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach schwefliger Säure.

Das Naphtylsulfhydrat theilt mit den übrigen bekannten Mercaptanen die Eigenschaft, das eine Atom Wasserstoff gegen Metalle leicht auszutauschen. Ich habe einige dieser Verbindungen untersucht.

Naphtylsulfid-Quecksilber: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\Hg\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2$. — Versetzt man fein gepulvertes Quecksilberoxyd tropfenweise mit Naphtylsulfhydrat, so erfolgt jedesmal eine heftige Reaction, von starker Wärmeentwickelung begleitet. Das Product wird mit siedendem absolutem

Alkohol behandelt, aus welchem die gelöste Quecksilberverbindung sich beim Erkalten als lockeres Pulver von blassgelber Farbe absetzt.

0,342 Grm. derselben gaben bei der Verbrennung 0,579 Grm. Kohlensäure, 0,097 Grm. Wasser und 0,132 Grm. metallisches Quecksilber.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	46,3	46,0
H_7	7	2,7	3,2
S_2	32	12,3	—
Hg	100	38,7	38,8
	259	100,0	

Naphtylsulfid-Blei: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\Pb\end{matrix}\right\}S_2$ fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Naphtylsulfhydrat als schön citrongelber Niederschlag zu Boden. Beim Erhitzen über 100° C. wird er orangefarben; bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt die Verbindung zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer rothgelben glasigen Masse erstarrt.

0,215 Grm. derselben liefern 0,124 Grm. schwefelsaures Blei. Dies entspricht einem Gehalt von 39 Proc. Blei. Aus obiger Formel berechnen sich 39,4 Proc. Blei.

Naphtylsulfid-Kupfer fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Naphtylsulfhydrat und von essigsaurem Kupferoxyd mit blassgelber Farbe nieder. Es ist in Alkohol wenig löslich.

Vogt (a. a. O.) hat an dem Phenylsulfhydrat die Beobachtung gemacht, dass die Lösung desselben in alkoholischem Ammoniak bei längerem Stehen an der Luft Krystalle von Zweifach-Schwefelphenyl absetzt. Ein gleiches Verhalten zeigt Naphtylsulfhydrat.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt und hernach in einem offenen Cylinderglase der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheiden sich schon nach einigen Tagen gelbe durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle aus, welche dem klinorhombischen System angehören. Die Analyse gab folgendes Resultat:

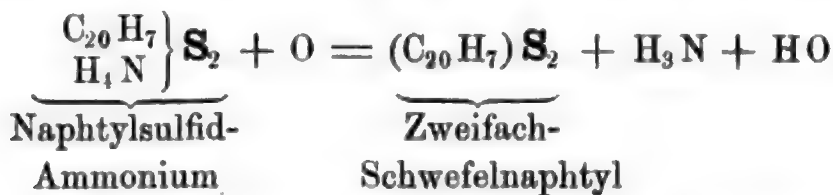
I. 0,247 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,106 Grm. Wasser.

II. 0,377 Grm., mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geglüht, gaben 0,557 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	75,5	75,3
H_7	7	4,4	4,7
S_2	32	20,1	20,3
	150	100,0	

Dieses Zweifach-Schwefelnaphtyl: $(C_{20}H_7)\mathbf{S}_2$, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer-, in Aether leichtlöslich. Es schmilzt bei 85° C. Die geschmolzene Masse erstarrt erst nach mehreren Stunden wieder krystallinisch. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt es mit Ablagerung von viel Kohle.

Die Entstehung des Zweifach-Schwefelnaphtyls unter den obigen Bedingungen erklärt sich leicht, wenn man die Bildung von Naphtylsulfid-Ammonium voraussetzt, im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H_4N\end{matrix}\right\}\mathbf{S}_2}_{\text{Naphtylsulfid-Ammonium}} + O = \underbrace{(C_{20}H_7)\mathbf{S}_2}_{\text{Zweifach-Schwefelnaphtyl}} + H_3N + HO$$

Wendet man im obigen Falle alkoholische Kalilauge statt Ammoniak an, so bilden sich ebenfalls die Krystalle des Zweifach-Schwefelnaphtyls unter gleichzeitiger Abscheidung von kohlensaurem Kali.

Bringt man Zweifach-Schwefelnaphtyl zu einem Gemisch von Zink und Schwefelsäure, so verwandelt es sich durch Aufnahme von Wasserstoff wieder in Naphtylsulfhydrat, dessen Geruch sofort deutlich erkennbar ist.

XLVIII.

Ueber einige Derivate der Schleimsäure;

von Ferdinand Bode.

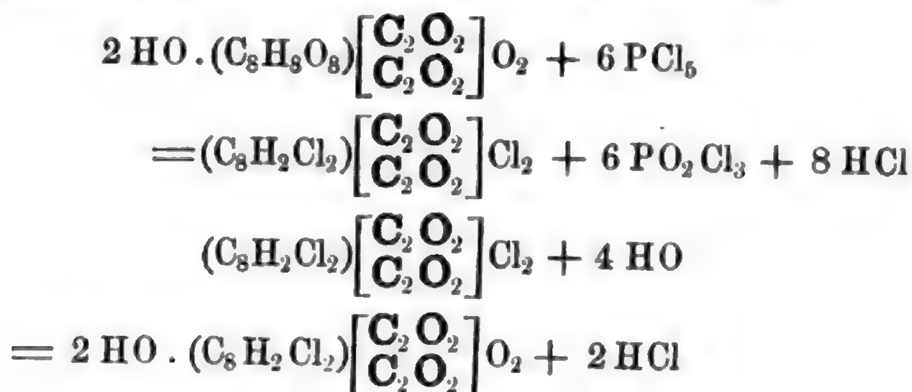
(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 95; 1864.)

Durch Erhitzen der Schleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor und Behandlung des Products mit Wasser entsteht, wie Lies-Bodart [1]) gefunden hat, eine Säure von der Zusammensetzung $2\,HO.C_{12}H_2Cl_2O_6$. Da über diese Säure weitere Mittheilungen fehlen, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kolbe das Verhalten derselben näher studirt, und theile nachstehend die gewonnenen Resultate mit.

Bei der Darstellung der Säure verfährt man am Besten in folgender Weise. Man nimmt 6 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Aeq. Schleimsäure (vergl. Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 672 und 673), und erhitzt das innige Gemenge in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte im Oelbade. Schon bei 70° C. beginnt eine lebhafte Reaction, welche sich bei 100° vollendet. Es wird hierbei der ganze Inhalt der Retorte flüssig und Phosphoroxychlorid destillirt über. Wenn die Temperatur 120° C. erreicht hat, unterbricht man die Destillation, weil nun das Säurechlorid mit überzugehen beginnt. Den Rückstand der Retorte, welcher leichtflüssig ist und noch viel Phosphoroxychlorid enthält, giesst man allmälig in die vielfache Menge Wasser, worauf sich der grösste Theil der gebildeten Säure als ein weisses sandiges Pulver ausscheidet. Man filtrirt die Säure von der Mutterlauge ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, lässt die Lösung mit etwas Thierkohle kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure, worauf die Säure in feinen, an den Enden zugespitzten Nadeln ausfällt. Die zu der rohen Säure gehörende Mutterlauge enthält viel Phosphorsäure, und löst in Folge hiervon nicht unerhebliche Mengen

[1]) Annalen der Chemie, Bd. C, S. 325.

der chlorhaltigen Säure auf. Man neutralisirt sie deshalb mit Kalkmilch und bringt die Masse auf einen Spitzbeutel. Das auf ein geringeres Volumen eingedampfte Filtrat lässt beim Vermischen mit Salzsäure die gelöste chlorhaltige Säure ausfallen. Man gewinnt so an 35 Proc. derselben vom Gewichte der angewendeten Schleimsäure. Die Zersetzung findet statt nach folgender Gleichung:



$$2\,HO\,.\,(C_8H_8O_8)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + 6\,PCl_5$$

$$=(C_8H_2Cl_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2 + 6\,PO_2Cl_3 + 8\,HCl$$

$$(C_8H_2Cl_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]Cl_2 + 4\,HO$$

$$= 2\,HO\,.\,(C_8H_2Cl_2)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2 + 2\,HCl$$

Diese chlorhaltige Verbindung ist eine ziemlich starke Säure, sie treibt Kohlensäure mit Leichtigkeit aus. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich und ihre wässerige Lösung schmeckt daher kaum sauer; jedoch wird Lackmus noch deutlich davon geröthet. Von siedendem Wasser bedarf sie 19 Theile zur Lösung; schon in 90⁰ heissem Wasser löst sie sich bei weitem weniger, weshalb sich nur verdünnte kochend-heisse Lösungen filtriren lassen. In Alkohol ist sie leicht, in Aether weniger leicht löslich. Sie zeigt bei 215⁰ noch keine Spur von Schmelzung.

Eisenchlorid wird von den Lösungen der freien Säure und des Ammoniaksalzes röthlich gefällt. Silberlösung erzeugt sowohl in den Lösungen der freien Säure, wie mit dem Ammoniaksalz, selbst bei der grössten Verdünnung, eine weisse Fällung. Beim Kochen mit Barytwasser oder Kalilauge erleidet die Säure keine Veränderung.

Ihre Salze mit den Alkalien sind sehr leicht lösliche Verbindungen. Das Ammoniaksalz lässt sich durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt in Prismen und ist weniger leicht löslich, wie die Alkalisalze.

Das Barytsalz und das Kalksalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in geraden rectangulären Tafeln. Letzteres erhält man gewöhnlich in warzenförmig gruppirten Krystallen und nur beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt es in büschelförmig vereinigten Prismen.

Das Zinksalz fällt beim Vermischen der nicht zu verdünnten

Lösungen des Natronsalzes mit Zinkvitriol als schwerer krystallinischer Niederschlag nieder, der aus mikroskopischen Prismen besteht. Es bedarf 270 Theile kaltes und fast eben so viel siedendes Wasser zur Lösung. Beim Kochen der freien Säure mit Zinkoxyd bildet sich sogleich ein unlösliches basisches Zinksalz.

Das Kupfersalz fällt beim Vermischen der Lösungen des Natronsalzes mit Kupfervitriol als blassgrünes krystallinisches Pulver unlöslich nieder.

Das Blei- und Silbersalz, durch Vermischen der betreffenden Salzlösungen erhalten, sind voluminöse, unlösliche Verbindungen. Es ist mir nicht gelungen, durch Kochen eines neutralen Salzes mit der gleichen Menge der in ihm enthaltenen Säure ein saures Salz darzustellen; die Säure krystallisirte jedesmal unverändert wieder aus.

Der neutrale Aether, auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure bereitet, ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit. Er sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit sehr rasch unter Ausscheidung einer weissen flockigen Substanz, wahrscheinlich in Alkohol und den sauren Aether.

Es erschien von Interesse, das Verhalten der Säure gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen und zu prüfen, ob die Wirkung desselben sich bloss auf eine Substitution der zwei Chloratome beschränkt, oder ob ausserdem noch zwei oder vier Atome Wasserstoff mehr in die Verbindung eintreten, in welchem letzteren Fall sich eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure bilden würde.

Stellt man die Säure mit Wasser und Natriumamalgam an einen erwärmten Ort, so lässt sich nach einiger Zeit mit Silberlösung eine grosse Menge Salzsäure in der Flüssigkeit nachweisen. Wenn in einer herausgenommenen Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser, Salzsäure keinen Niederschlag mehr erzeugt, und man dann die Einwirkung noch einige Zeit fortgehen lässt, so ist man sicher, dass alle chlorhaltige Säure zersetzt ist. Man übersättigt hierauf die Lösung mit Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade ein. Die trockne fein zerriebene Salzmasse wird so lange mit Aether extrahirt, als der Aether davon noch saure Reaction annimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt dann die neue chlorfreie Säure als weisse blätterige Masse zurück. Ich nenne dieselbe Muconsäure.

Die Analysen der aus heissem Wasser umkrystallisirten, bei 100° getrockneten, mit Kupferoxyd zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannten Verbindung lieferten folgende Zahlen:

I.	0,3025 Grm.	gaben	0,1573 Grm.	Wasser und	0,5528 Grm.	Kohlensäure.
II.	0,3587 „	„	0,1860 „	„ „	0,6567 „	„
III.	0,4236 „	„	0,2180 „	„ „	0,7752 „	„
IV.	0,3927 „	„	0,1990 „	„ „	0,7189 „	„

Hieraus berechnet sich die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{12}	72	50,00	49,84	49,93	49,91	49,93
H_8	8	5,55	5,78	5,76	5,72	5,63
O_8	64	44,45	—	—	—	—
	144	100,00				

0,4239 Grm. des bei 100⁰ getrockneten Zinksalzes gaben 0,5369 Grm. Kohlensäure und 0,1091 Grm. Wasser.

0,5823 Grm. des Zinksalzes gaben 0,2266 Grm. Zinkoxyd.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	34,79	34,54
H_6	6	2,89	2,86
O_6	48	23,19	—
2 ZnO	81	39,13	38,91
	207	100,00	

Die Muconsäure $2\,HO\,.\,C_{12}H_6O_6$ ist eine zweibasische Säure; sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Itaconsäure: $2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6$ durch den Mehrgehalt von 2 Atomen Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff, von der Adipinsäure durch den Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Sie krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in blendend weissen, zolllangen, häufig sternförmig gruppirten Säulen von seltener Schönheit, ohne Krystallwasser. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich; sie bedarf 110 Thle. Wasser von 16⁰ C. zur Lösung. Die kalt gesättigte Lösung besitzt einen angenehmen, stark sauren Geschmack. Von Alkohol wird sie leicht, von Aether nur wenig gelöst.

Sie schmilzt bei 195⁰ und erstarrt bei 185⁰. Längere Zeit auf 100⁰ erhitzt erleidet sie unter Bräunung partielle Zersetzung.

Die Lösung der freien Säure fällt Eisenchlorid und salpetersaures Silber nicht. Das neutrale Ammoniaksalz fällt Eisenchlorid röthlich und bringt in Silberlösung einen weissen Niederschlag hervor, jedoch nur dann, wenn die Lösungen concentrirt sind.

Die Salze der Muconsäure sind meist leicht lösliche, amorphe, oder undeutlich krystallisirende Verbindungen.

Das neutrale Zinksalz ist in heissem Wasser ziemlich leichtlöslich und scheidet sich aus der heissen Lösung beim Erkalten als weisse amorphe Masse aus; es enthält kein Krystallwasser.

Das Cadmiumsalz bildet einen unkrystallisirbaren Syrup. Das Blei- und Silbersalz scheiden sich aus der heissen Lösung beim Erkalten als weisses Mehl theilweise wieder aus.

Die Muconsäure lässt sich ausserordentlich leicht ätherificiren. Es genügt, dieselbe in absolutem Alkohol zu lösen und den Alkohol abzudestilliren, um eine reichliche Menge Muconsäureäther zu erhalten. Der Muconsäureäther ist eine farblose, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

In der Absicht, die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Säure: $2HO . C_{12}H_4O_6$, darzustellen, habe ich die chlorhaltige Säure mit Zink und Salzsäure behandelt. Aus der so gewonnenen Lösung krystallisirt beim Erkalten eine Säure in zolllangen Säulen aus und lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Dieselbe stimmte jedoch in allen Eigenschaften mit der Muconsäure überein.

Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,5046 Grm. gaben 0,9250 Grm. Kohlensäure und 0,2632 Grm. Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	50,00	49,99
H_8	8	5,55	5,79
O_8	64	44,45	—
	144	100,00	

Da es auf diese Weise nicht gelang, die Säure $2HO . C_{12}H_4O_6$ darzustellen, so blieb noch zu prüfen, ob nicht durch Einwirkung der chlorhaltigen Säure für sich allein auf granulirtes Zink in der Wärme ein günstigeres Resultat zu erzielen sei, im Sinne folgender Gleichung:



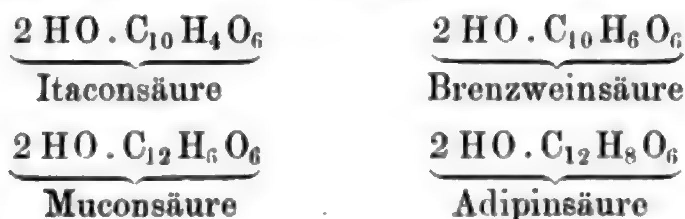
$$2HO . C_{12}H_2Cl_2O_6 + 4Zn = 2ZnO . C_{12}H_4O_6 + 2ZnCl$$

Schliesst man die chlorhaltige Säure mit granulirtem Zink in eine Röhre ein und erhitzt einige Stunden auf 140° C., so bilden sich zwei Zinksalze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht trennen lassen. Jedes für sich wurde in verdünnter siedender Salzsäure aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem in heissem Wasser schwer löslichen Zinksalze die nicht zu verkennenden Nadeln der chlorhaltigen Säure aus. Aus der Lösung des anderen Zinksalzes krystallisirte gleichfalls eine Säure in schönen Säulen aus, die nichts anderes als Muconsäure war.

Die Bildung der Muconsäure unter diesen Verhältnissen ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, dass die Hälfte der chlorhal-

tigen Säure unverändert geblieben ist, und dass der bei der Auflösung des Zinks freigewordene Wasserstoff im status nascens sich sofort dem Wasserstoff der aus der anderen Hälfte der chlorhaltigen Säure primär entstandenen Säure $2\,HO\,.\,C_{12}H_4O_6$ hinzuaddirt hat.

Da die Muconsäure zur Adipinsäure scheinbar in derselben Beziehung steht, wie die Itaconsäure zur Brenzweinsäure, wie folgende Zusammenstellung ihrer Formeln ausspricht:



$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{10}H_4O_6}$ Itaconsäure	$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{10}H_6O_6}$ Brenzweinsäure
$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{12}H_6O_6}$ Muconsäure	$\underbrace{2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_6}$ Adipinsäure

und da, wie Kekulé[1]) kürzlich nachgewiesen hat, die Itaconsäure nebst den beiden isomeren Säuren durch nascirenden Wasserstoff sehr leicht in Brenzweinsäure übergeht, so lag die Vermuthung nahe, dass die Muconsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Natriumamalgam sich in Adipinsäure werde umwandeln lassen. Alle in dieser Richtung angestellte Versuche haben negative Resultate gegeben; es ist mir überhaupt auf keine Weise gelungen, in die Muconsäure mehr Wasserstoff einzuführen. Es scheint hiernach, dass die Muconsäure und Itaconsäure nicht wirklich homologe Verbindungen sind, sondern verschiedenen Säurereihen angehören.

---

[1]) Annalen der Chemie, Supplementbd. I, S. 342.

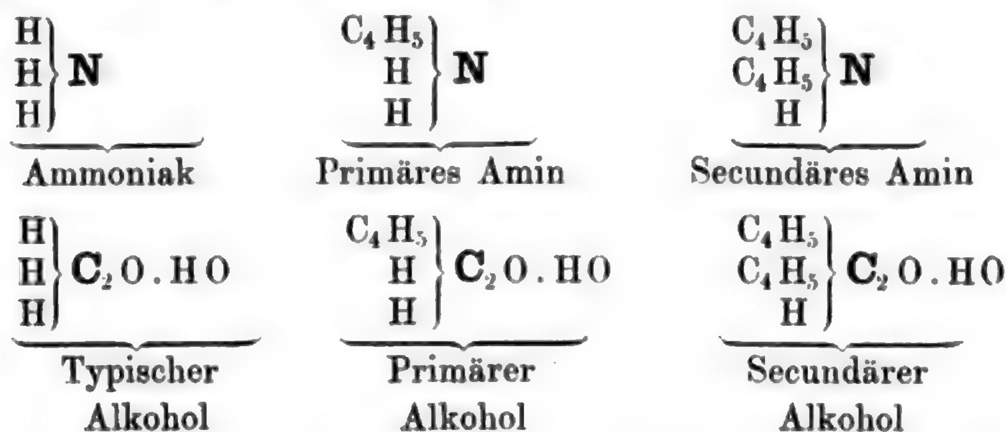
XLIX.

Ueber die secundären Alkohole;

von Hermann Kolbe.

(Annalen der Chemie, Bd. 132, S. 102; 1864.)

Secundäre Alkohole nenne ich diejenigen Derivate des Methyloxydhydrats, worin (ähnlich den secundären Ammoniaken) zwei der drei typischen Methyl-Wasserstoffatome durch Alkoholradicale substituirt sind, primäre (normale) Alkohole diejenigen, welche nur eins jener typischen Wasserstoffatome durch ein Alkoholradical ersetzt enthalten. Sie stehen unter einander und zu dem Methylalkohol genau in demselben Verhältniss, wie die secundären Aminbasen zu den primären und zum Ammoniak:



Von den secundären Alkoholen ist zur Zeit mit Sicherheit erst einer bekannt, nämlich das von Friedel [1]) aus dem Aceton durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff gewonnene, mit dem Propylalkohol isomere Dimethylcarbinoxydhydrat [2]): $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO.$

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXIV, S. 324, und Bd. CXXIX, S. 125. — Vergl. auch Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1862, S. 687, und 1864, S. 38. — Vergl. auch S. 440 und 446.

[2]) Je mehr secundäre und voraussichtlich auch tertiäre Alkohole wir kennen lernen, desto fühlbarer wird das Bedürfniss nach einer passenden Benennung derselben. Man könnte den Methylalkohol, die typische Ver-

Höchst wahrscheinlich gehören der Classe der secundären Alkohole noch manche andere mehr oder weniger gut gekannte Verbindungen an, welche bisher nicht dafür angesehen sind. In erster

---

bindung, schlechthin als Alkohol bezeichnen, und das primäre Derivat desselben, welches ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Methyl vertreten enthält (den Aethylalkohol), „Methylalkohol“, ferner den secundären Alkohol, worin ein Atom Methyl und ein Atom Aethyl die Stelle von zwei typischen Wasserstoffatomen einnimmt, „Aethyl-Methylalkohol“ nennen. Dies würde indess leicht zu Verwechselungen führen, da man unter Methylalkohol etwas anderes als Aethylalkohol zu verstehen pflegt und Aethyl-Methylalkohol eher für äthylirten Methylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO$, als für die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}C_2O\,.\,HO$ nehmen würde.

Nicht minder unbequem dürfte es sein, den Aethylalkohol als „Methyl-Methylalkohol“, den methylirten Aethylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$ als „Methyl-Methyl-Methylalkohol“ zu bezeichnen.

Um diese Härten und mögliche Verwechselungen zu beseitigen, habe ich schon in meinem Lehrbuche der org. Chemie (Bd. II, S. 871) vorgeschlagen, das typische Radical: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2$ mit einem neuen Namen zu belegen und etwa „Carbin“ zu nennen. Zur Vermeidung des bei dieser Bezeichnung der Alkohole sich oft wiederholenden, unbequem langen Wortes „Carbinoxydhydrat“, proponire ich, sie kurz als „Carbinole“ zu bezeichnen. Es würde dann

der Methylalkohol:	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Carbinol
der Aethylalkohol (der methylirte Methylalkohol):	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Methylcarbinol
der Methyl-Aethylalkohol:	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Dimethylcarbinol
der Dimethyl-Aethylalkohol:	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Trimethylcarbinol
die Verbindung:	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}C_2O.HO$	Amyl-Aethyl-Methylcarbinol

zu nennen sein.

Ich werde von dieser Nomenclatur zur Bezeichnung der secundären und tertiären Alkohole Gebrauch machen. Für die primären Alkohole werden die eingebürgerten bisherigen Namen beizubehalten sein.

Linie glaube ich den von **Wurtz**[1]) unter dem Namen „Amylenhydrat“ beschriebenen, mit dem Amylalkohol isomeren Körper dazu rechnen zu dürfen, welchen derselbe aus Amylen durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure, und durch Zersetzung des resultirenden Jodids mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser gewonnen hat.

Die primären und secundären Alkohole unterscheiden sich, abgesehen von anderen Punkten, wesentlich dadurch, dass jene unter dem Einfluss passender Oxydationsmittel Aldehyde und die zugehörenden Säuren erzeugen, diese dagegen, statt der Aldehyde, Acetone und als deren weitere Zersetzungsproducte kohlenstoffärmere Säuren liefern.

Um die Vorfrage zu entscheiden, ob **Wurtz's** Amylenhydrat gleich dem damit isomeren Amylalkohol ein primärer Alkohol sei, oder nicht, war es deshalb wichtig, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu kennen. Da **Wurtz** in dieser Richtung keine Versuche angestellt hat, so habe ich selbst das Verhalten desselben gegen eine Mischung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure untersucht.

Die Darstellung [2]) dieses Pseudoamylalkohols beziehungsweise des Jodids geschieht auf folgende Weise. Reines, wiederholt rectificirtes, aus Amylalkohol mittelst Chlorzink gewonnenes Amylen wird mit etwa dem gleichen Volumen farbloser wässeriger rauchender Jodwasserstoffsäure in Glasröhren hermetisch eingeschlossen und einige Stunden lang auf etwa 130° C. erhitzt. Die beiden Flüssigkeiten färben sich beim Durchschütteln schon in der Kälte bräunlich. Nach dem Erhitzen erscheint die Farbe noch dunkler. — Der Inhalt mehrerer solcher Röhren wird nach dem Erkalten vereinigt, wiederholt mit Wasser geschüttelt, und das schwere gelbbraune Oel über Chlorcalcium getrocknet. Bei nachheriger Destillation geht zuerst unter 100° C. Amylen, dann zwischen 125 und 132° C. hauptsächlich Pseudoamyljodid über. Durch wiederholte Rectificationen gewinnt man letzteres von ziemlich constanter Siedetemperatur (bei 130° C.); es ist aber auch dann immer noch dunkel gelbbraun gefärbt.

Um dieses Jodid in das Oxydhydrat umzuwandeln, wird eine demselben reichlich äquivalente Menge salpetersaures Silberoxyd mit warmer Barytlösung gefällt, das Silberoxyd wiederholt ausgewaschen und hernach in viel Wasser vertheilt. In diese Mischung wird das Jodid nach und nach unter öfterem Abkühlen des Gefässes in kleinen Portionen eingetragen und damit so lange durchgeschüttelt,

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXV, S. 114, und Bd. CXXIX, S. 365.

[2]) **Wurtz** hat darüber nur kurze Andeutungen gegeben.

bis das Silberoxyd in gelbes Jodsilber umgewandelt ist. Das Ganze wird hernach aus einem Oelbade destillirt, wobei der gebildete Pseudoamylalkohol nebst secundär erzeugtem Amylen und dem von Wurtz beschriebenen Producte mit höherem Siedepunkte überdestillirt.

Da der Pseudoamylalkohol nicht unbeträchtlich in Wasser löslich ist, so sättigt man das Destillat zweckmässig mit Kochsalz. Die abgehobene leichtere Oelschicht wird über geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet, und hernach destillirt. Durch wiederholte Rectification erhält man das Product von ziemlich constantem Siedepunkt (108° C.).

Der Geruch desselben ist, wie schon Wurtz bemerkt hat, von dem des Amylalkohols gänzlich verschieden; er gleicht dagegen sehr dem des Butyls, welches man durch Elektrolyse von wässerigem valeriansaurem Kali gewinnt, mit welchem der Pseudoamylalkohol zufällig auch gleiche Siedetemperatur hat. — Ich habe dieses Product analysirt, und wie Wurtz gefunden, dass seine Zusammensetzung mit der des Amylalkohols übereinstimmt. Ueberhaupt habe ich durch die Versuche, welche ich mit jenem Körper anzustellen Veranlassung hatte, alle Angaben von Wurtz bestätigt gefunden.

Um zu erfahren, ob der Pseudoamylalkohol bei seiner Oxydation Valeral und Valeriansäure oder isomere Verbindungen liefert, habe ich eine ziemlich gesättigte heisse wässerige Lösung von 2 Theilen sauren chromsauren Kalis mit 3 Theilen Schwefelsäure gemischt, die Mischung in eine tubulirte Retorte mit aufwärts gekehrtem und mit einem Kühlrohr verbundenem Halse gebracht, und den Pseudoamylalkohol durch ein Trichterrohr tropfenweise einfliessen lassen.

Jeder einfliessende Tropfen bewirkt unter Gas- und Wärmeentwickelung eine ziemlich lebhafte Reaction, und die Flüssigkeit färbt sich nach und nach immer dunkler. Nachdem so eine entsprechende Menge des Oels eingetragen und die zuletzt grüne Flüssigkeit damit noch einige Zeit im Sieden erhalten war, wurden die flüchtigen Producte abdestillirt.

Man erhält ein stark sauer reagirendes, aber nicht entfernt nach Baldriansäure riechendes wässeriges Destillat, auf welchem ein leichtes ätherisches Oel schwimmt von angenehmem Obstgeruch. Das ganze Destillat wurde mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss neutralisirt, das flüchtige Oel abdestillirt, darauf die rückständige Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt und abermals destillirt.

Das klare wässerige Destillat riecht deutlich nach Essigsäure und reagirt stark sauer. Es wurde heiss mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Die heiss filtrirte Salzlösung setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von Krystallen ab, ganz vom Aussehen des essigsauren Silberoxyds. Die Mutterlauge gab nach dem Eindampfen noch mehr davon. Die mit beiden Portionen gemachten Silberbestimmungen (64,6 Proc. und 64,8 Proc. Silber) passen genau auf die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds.

Das, wie vorhin angegeben, von essigsaurem Kali abdestillirte, obstartig riechende, aber nicht entfernt an Valeral erinnernde Oel wurde mit frisch bereiteter concentrirter wässeriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron geschüttelt und längere Zeit damit in Berührung gelassen. Doch schied sich dabei keine Spur einer krystallinischen Verbindung ab.

Ich habe die Versuche, den Pseudoamylalkohol zu oxydiren, noch öfter wiederholt, und sowohl hinsichtlich der Verdünnung des Gemisches von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wie auch hinsichtlich des Mischungsverhältnisses beider mehrfach variirt, aber niemals eine andere Säure als Essigsäure und nie ein mit saurem schwefligsaurem Natron krystallinisch erstarrendes Oel erhalten.

Da der Geruch des bei jener ersten Oxydation neben Essigsäure auftretenden Oels von dem des Pseudoamylalkohols sich einigermaassen unterschied, so habe ich eine Portion davon über Chlorcalcium getrocknet, darauf destillirt und der Analyse unterworfen.

0,3583 Grm. gaben 0,413 Grm. Wasser und 0,904 Grm. Kohlensäure.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

C	68,8
H	12,7
O	18,5

Vergleicht man hiermit die Zusammensetzung des Pseudoamylalkohols, welcher aus 68,2 Proc. Kohlenstoff, 13,6 Proc. Wasserstoff und 18,2 Proc. Sauerstoff besteht, so ist klar, dass das analysirte Oel eine kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Verbindung enthält. In der That passt die gefundene procentische Zusammensetzung sehr gut auf die einer Mischung gleicher Aequivalente Pseudoamylalkohol und Valeral, wie folgende übersichtliche Zusammenstellung versinnlicht.

Procentische Zusammensetzung:

von $C_{10}H_{12}O_2$		von $C_{10}H_{10}O_2$		von $C_{10}H_{12}O_2 + C_{10}H_{10}O_2$		gefunden
C_{10}	68,2	C_{10}	69,7	C_{20}	68,9	68,8
H_{12}	13,6	H_{10}	11,6	H_{22}	12,6	12,7
O_2	18,2	O_2	18,7	O_4	18,5	18,5
	100,0		100,0		100,0	100,0

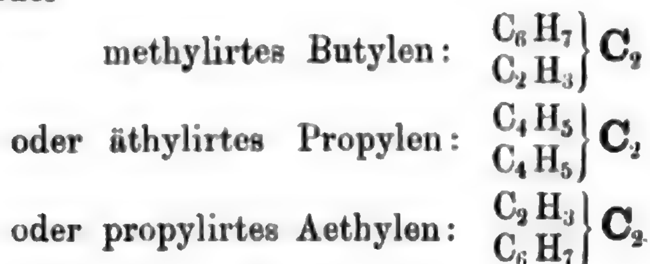
Dass jenes Oel gleichwohl kein Valeral enthält, beweist nicht nur der vom starken Valeralgeruch gänzlich verschiedene Geruch desselben, sondern auch die Erfahrung, dass saures schwefligsaures Natron damit keine krystallisirte Verbindung erzeugt. Aus letzterem Umstande dürfte überhaupt die gänzliche Abwesenheit eines Aldehyds zu folgern sein, da alle Aldehyde sich mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallinisch vereinigen.

Dasselbe gilt nicht auf gleiche Weise von allen Acetonen, denn, wie Freund [1]) ausdrücklich hervorhebt, verbindet sich das Diäthylaceton: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$, sowohl dasjenige, welches er aus Propionsäurechlorid und Aethylzink dargestellt hat, wie auch das, welches durch trockne Destillation von propionsaurem Kalk erhalten wird, nicht mit saurem schwefligsaurem Natron.

Dies bestärkt mich in der Vermuthung, dass der in dem analysirten Oel enthaltene kohlenstoffreichere und wasserstoffärmere Körper ein mit dem Valeral isomeres Aceton ist. Aus Mangel an Material habe ich dasselbe durch fractionirte Destillationen von dem beigemischten Pseudoamylalkohol nicht trennen können. Vielleicht gelingt es, das in Frage stehende Aceton durch Benutzung anderer Oxydationsmittel (Platinmohr oder verdünnte Salpetersäure) aus dem Pseudoamylalkohol unmittelbar rein zu gewinnen.

Durch obige Versuche halte ich es für erwiesen, dass der Pseudoamylalkohol nicht zu den primären Alkoholen gehört. Dagegen unterstützen seine Bildungsweise und sein Verhalten gegen saures chromsaures Kali und Schwefelsäure, womit das Verhalten des Friedel'schen Pseudopropylalkohols grosse Aehnlichkeit hat, die Ansicht, dass er ein secundärer Alkohol ist.

Diese Ansicht involvirt die weitere Annahme, dass das Amylen, aus welchem er entsteht, nicht das dem Aethylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ wirklich homologe Amylen: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$, sondern eine isomere Verbindung ist, nämlich entweder



methylirtes Butylen: $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$

oder äthylirtes Propylen: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$

oder propylirtes Aethylen: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$.

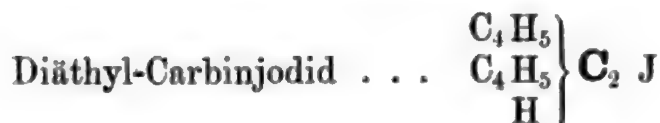
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXVIII, S. 11.

Durch Vereinigung dieser drei dem eigentlichen (zur Zeit noch unbekannten) Amylen isomeren Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoff resultiren die Jodverbindungen dreier isomerer secundärer Alkoholradicale, nämlich



Methyl-Propyl-Carbinjodid $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\ J$



Diäthyl-Carbinjodid . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\ J$



Propyl-Methyl-Carbinjodid $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2\ J$

welche drei Jodverbindungen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd folgende drei mit dem Amylalkohol isomere secundäre Alkohole liefern werden:



Methyl-Propyl-Carbinol $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O.HO$

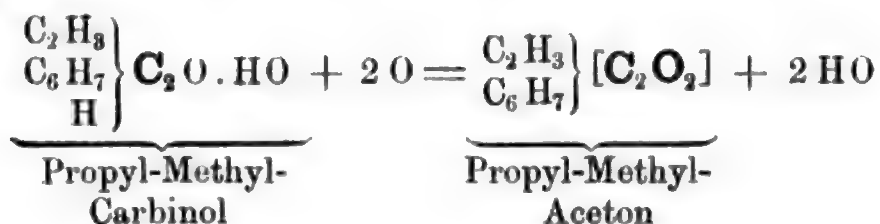


Diäthyl-Carbinol . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O.HO$

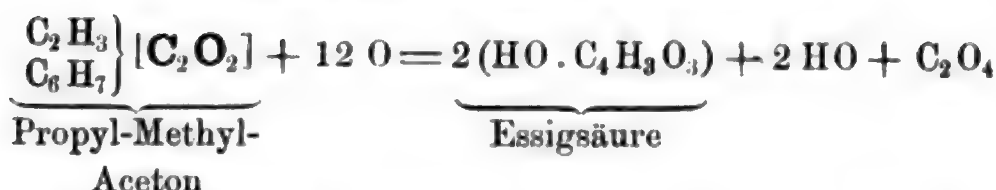


Propyl-Methyl-Carbinol $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O.HO$

Ich bin der Ansicht, dass jener Pseudoamylalkohol die Zusammensetzung des letzten dieser drei secundären Alkohole hat, nämlich Propyl-Methyl-Carbinol ist, dass ferner das aus dem Amylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink entstehende sogenannte Amylen nicht das eigentliche Amylen, sondern Propyl-Aethylen $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2$ ist, und dass das primäre Oxydationsproduct des Pseudoamylalkohols die Zusammensetzung des Propyl-Methylacetons: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]$ hat, als dessen weitere Oxydationsproducte Essigsäure und Kohlensäure auftreten:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C}_2O.HO}_{\text{Propyl-Methyl-Carbinol}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[\mathbf{C}_2\mathbf{O}_2]}_{\text{Propyl-Methyl-Aceton}} + 2HO$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_6H_7\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propyl-Methyl-Aceton}} + 12\,O = 2\underbrace{(HO\,.\,C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO + C_2O_4$$

Nachstehend will ich die Gründe darlegen, weshalb ich glaube, den Pseudoamylalkohol für Propyl-Methyl-Carbinol halten zu müssen.

Es fällt auf, dass, während viele andere flüchtige isomere Verbindungen, z. B. essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd, gleiche Siedetemperaturen haben, der Pseudoamylalkohol bei einer um 27° C. niedrigeren Temperatur (108° C.) siedet, als der bei 135° C. siedende isomere Amylalkohol. In ähnlicher Beziehung hinsichtlich der abweichenden Siedetemperaturen steht der bei 87° C. siedende, aus dem Aceton abgeleitete Pseudopropylalkohol zum wirklichen Propylalkohol, welcher bei 97° C. siedet.

Diese Wahrnehmung rief mir ins Gedächtniss zurück, was ich vor 15 Jahren über die Siedepunktsdifferenzen scheinbar homologer organischer Ammoniake bemerkt habe [1]), dass nämlich Methylanilin eine um nur 10° C. höhere Siedetemperatur besitzt, als das Anilin, und um 10° C. niedriger siedet, als das isomere Toluidin.

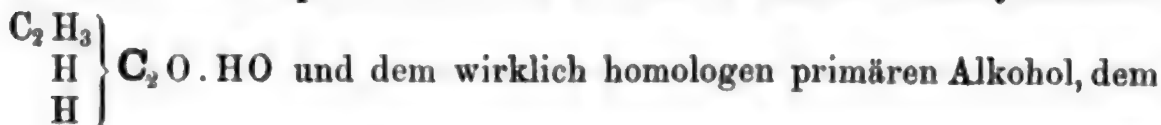
Schon damals erblickte ich in dieser Abweichung von der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen homologer Körper einen Beweis für die inzwischen modificirte Annahme, dass die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks nicht gleichwerthig seien. Ich bemerke hierzu, dass Peter Griess die Frage über die Gleichwerthigkeit resp. Ungleichwerthigkeit der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks neuerdings zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gemacht und, einer Privatmittheilung nach, Thatsachen gesammelt hat, welche für die Ungleichwerthigkeit derselben beweisend sein dürften.

Ammoniak $\left.\begin{matrix}N\\N\\N\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$ und Methyl $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{C_2}$ sind augenscheinlich gleich constituirte Verbindungen. Tritt zu einem primären Amine, z. B. zum Anilin: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$, der homologisirende Kohlenwasserstoff: C_2H_2 in der Weise hinzu, dass das wirklich homologe Toluidin: $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}\mathbf{N}$ resultirt, so sehen wir die Siedetemperatur um circa 19° C. steigen.

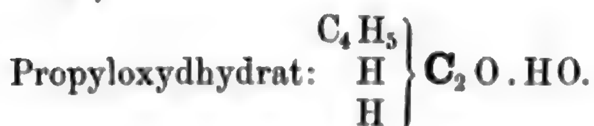
---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXXVI, S. 52.

Die nämliche Temperaturdifferenz beobachtet man beim Aethylalkohol:



$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO$ und dem wirklich homologen primären Alkohol, dem



Propyloxydhydrat: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO.$

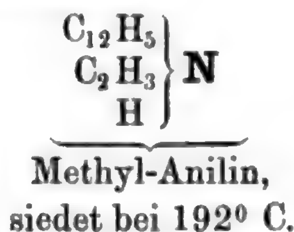
Vereinigt sich aber mit dem Anilin die Gruppe: C_2H_2 in der Weise, dass sie mit dem zweiten typischen Wasserstoffatom desselben Methyl bildet, und dass nun Methyl dieses zweite Wasserstoffatom substituirt, wodurch ein secundäres Amin entsteht, so steigt die Siedetemperatur des Anilins damit nur um circa 10° C., und wenn im gleichen Sinne $2 \times C_2H_2$ in Vereinigung mit Anilin Aethylanilin erzeugt, so nimmt die Siedetemperatur des Anilins ebenfalls nur um ungefähr $2 \times 10°$ C. zu. Der hiernach zu 202° C. berechnete Siedepunkt des Aethylanilins kommt dem beobachteten (204° C.) wenigstens sehr nahe [1]).

Gerade so, wie beim Anilin mit dem Eintritt von Methyl an Stelle des zweiten typischen Wasserstoffatoms die Siedetemperatur um 10° C. zunimmt, finden wir auch bei dem einzigen bislang mit Sicherheit bekannten secundären Alkohol, dem Dimethylcarbinol, eine Siedetemperatur, welche sich von der des isologen Aethylalkohols auch um nahezu 10° C. unterscheidet.



$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{N}$

Anilin, siedet bei 182° C.



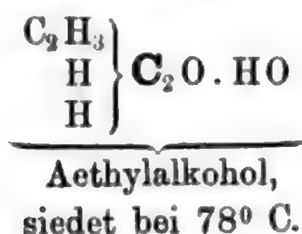
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{N}$

Methyl-Anilin, siedet bei 192° C.



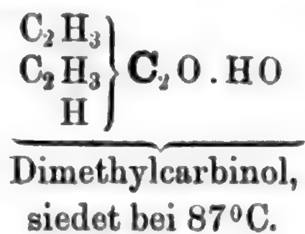
$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{N}$

Toluidin, siedet bei 201° C.



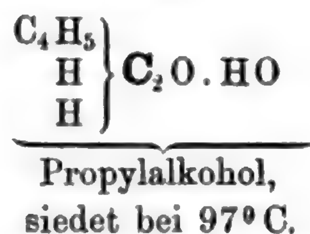
$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO$

Aethylalkohol, siedet bei 78° C.



$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO$

Dimethylcarbinol, siedet bei 87° C.



$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C}_2O.HO$

Propylalkohol, siedet bei 97° C.

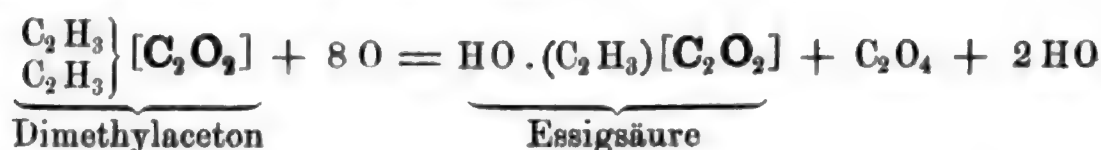
Wenn nun der Pseudoamylalkohol, wie sein Verhalten zu beweisen scheint, gleichfalls ein secundärer Alkohol ist, so lässt sich erwarten, dass auch bei ihm sich ähnliche Siedepunktsverhältnisse zeigen, wie bei jenem Pseudopropylalkohol. Wäre er (vergl. S. 478)

[1]) Wenn auch noch das dritte typische Wasserstoffatom des Ammoniaks durch ein Alkoholradical ersetzt wird, so steigt, wie es scheint, mit dem Eintritt von je C_2H_2 an dieser Stelle die Siedetemperatur um bloss circa 5° C.

nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}O . HO$ zusammengesetzt, so würde man bei ihm die Siedetemperatur des Butylalkohols: 116° plus 10, d. i. 126° C., erwarten können. Entspräche seiner Zusammensetzung die Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}O . HO$, so würde seine Siedetemperatur die des Propylalkohols: 97° plus 2 × 10, d. i. 117° C. sein. Hätte er die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}O . HO$, so würde man bei ihm die Siedetemperatur des Aethylalkohols: 78° plus 3 × 10, d. i. 108° C. voraussetzen müssen.

In der That ist die Siedetemperatur des Pseudoamylalkohols 108° C. Hierdurch bin ich zuerst darauf geführt, ihn als Propyl-Methylcarbinol und folgerichtig das sogenannte Amylen als propylirtes Aethylen: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}$, so wie das als Oxydationsproduct primär auftretende Aceton als Propyl-Methylaceton: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]$ zu betrachten.

Diese Annahme wird noch durch folgende weitere Erwägung unterstützt. Bei der Oxydation des Dimethylcarbinols entsteht als primäres Product Dimethylaceton, aus dem Propyl-Methylcarbinol Propyl-Methylaceton. Durch weiter gehenden Oxydationsprocess liefert, wie auch Friedel beobachtet hat, jenes Dimethylaceton Essigsäure und ohne Zweifel Kohlensäure:

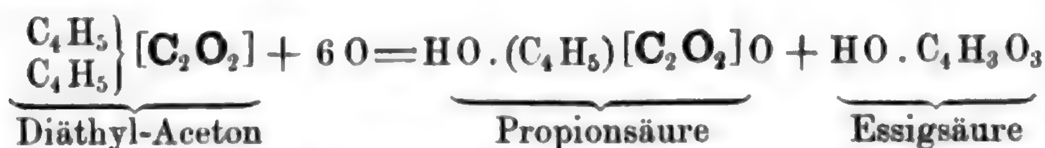


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Dimethylaceton}} + 8\,O = \underbrace{HO . (C_2H_3)[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Essigsäure}} + C_2O_4 + 2\,HO$$

Die Oxydation verläuft hierbei ähnlich wie beim Essigsäure-Aldehyd: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]$, bloss mit dem Unterschiede, dass das eine, das typische Aldehyd-Wasserstoffatom ersetzende Methyl zerstört wird, wogegen das andere in der Essigsäure erhalten bleibt.

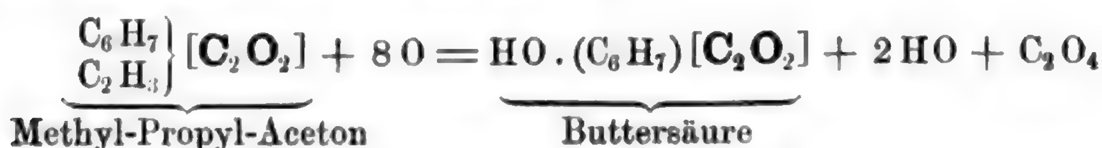
Wäre nun der Pseudoamylalkohol Diäthylcarbinol, so würde aus ihm als erstes Oxydationsproduct Diäthylaceton $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]$ resultiren und es würden hieraus als weitere Oxydationsproducte Propionsäure: $HO . (C_4H_5) [\mathbf{C_2O_2}] O$ und die entfernteren Zersetzungspro-

ducte des zweiten Aethylatoms, voraussichtlich Essigsäure resp. Kohlensäure, hervorgehen:



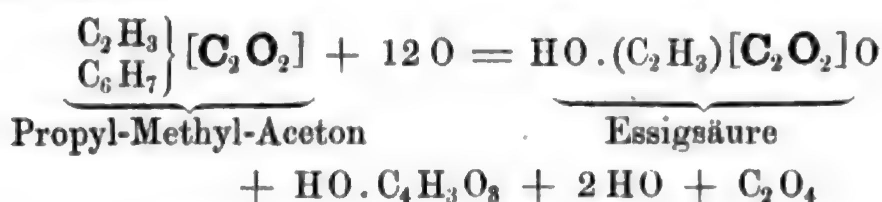
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Diäthyl-Aceton}} + 6\,O = \underbrace{HO.(C_4H_5)[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}}$$

Wäre er Methyl-Propylcarbinol, so würde man als Oxydationsproducte des primär entstandenen Methyl-Propylacetons Buttersäure und Kohlensäure zu erwarten haben:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Methyl-Propyl-Aceton}} + 8\,O = \underbrace{HO.(C_6H_7)[\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Buttersäure}} + 2\,HO + C_2O_4$$

Als Propyl-Methylcarbinol sind von dem Pseudoamylalkohol folgerichtig keine anderen als die beobachteten Oxydationsproducte zu erwarten, nämlich Propyl-Methylaceton und sodann Essigsäure und Kohlensäure:

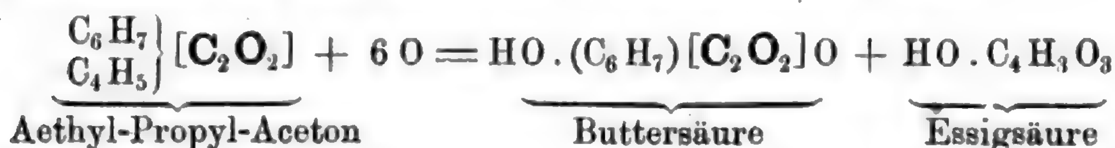


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Propyl-Methyl-Aceton}} + 12\,O = \underbrace{HO.(C_2H_3)[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Essigsäure}}$$

$$+ HO.C_4H_3O_3 + 2\,HO + C_2O_4$$

Bei diesem Process tritt ein Theil der Essigsäure, was auch in jener Gleichung durch andere Schreibweise ihrer Formel markirt ist, als secundäres Zersetzungsproduct des Propylradicals auf.

In diesem Gedankengange habe ich mir zur Controle die Frage vorgelegt, welche Oxydationsproducte ein secundärer Alkohol bei gleicher Behandlung liefern muss, dessen Siedepunktsverhältnisse ihn als Aethyl-Propylcarbinol: $\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}\,O.HO$ erscheinen lassen, und mir dieselbe dahin beantwortet, dass als erstes Oxydationsproduct Aethyl-Propylaceton entsteht und dass aus diesem in zweiter Linie Buttersäure und Essigsäure resp. Kohlensäure sich bilden:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2O_2}]}_{\text{Aethyl-Propyl-Aceton}} + 6\,O = \underbrace{HO.(C_6H_7)[\mathbf{C_2O_2}]O}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}}$$

Wirklich haben Erlenmeyer und Wanklyn [1]) gefunden, dass ihr Hexylalkohol, welchen ich als secundären Alkohol und zwar seiner Siedepunktsverhältnisse wegen für Aethyl-Propylcarbinol ansehen zu

[1]) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1863, S. 564 ff.

müssen glaube, bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure genau die eben genannten Oxydationsproducte, nämlich Aethyl-Propylaceton (das sogenannte Hexylaldehyd[1]), Buttersäure, Essigsäure und Kohlensäure liefert.

Der Verlauf dieser Oxydation und insbesondere der Umstand, dass dabei keine Säure mit der nämlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen auftritt, wie der Hexylalkohol hat, beweist hinlänglich, dass derselbe kein primärer Alkohol ist. Die Annahme, dass er Aethyl-Propylcarbinol sei, gründet sich ursprünglich auf seine Siedetemperatur. Der primäre Butylalkohol, als dessen secundäres äthylirtes Substitutionsproduct der Hexylalkohol angesehen werden kann, siedet bei 116⁰. Mit dem Eintritt von Aethyl an Stelle des zweiten typischen Wasserstoffatoms muss den obigen Erörterungen gemäss die Siedetemperatur sich um 2×10^0 erhöhen, also 136^0 C. betragen. Die beim Hexylalkohol beobachtete Siedetemperatur beträgt 137^0C. Dass das unter dem Namen Hexylaldehyd beschriebene Oxydationsproduct kein Aldehyd, sondern ein Aceton ist, halte ich für zweifellos.

Vielleicht ist auch der aus der Ricinusölsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat erhaltene sogenannte Caprylalkohol ein secundärer Alkohol, und zwar Methyl-Caproylcarbinol: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} \mathbf{C_2}O.HO$. Dafür spricht zunächst seine zwischen der berechneten Siedetemperatur des Oenanthylalkohols (173^0C.) und Caprylalkohols (192^0C.) in der Mitte liegende beobachtete Siedetemperatur von circa 180^0 C., welche nach vorzunehmender Correction noch um ein paar Grade höher ausfallen wird. Für jenes Methyl-Caproylcarbinol berechnet sich die Siedetemperatur zu $173^0 + 10^0 = 183^0$ C.

Zu Gunsten jener Annahme spricht ferner die gleichzeitige Bildung des dem Methyl-Caproylcarbinol zugehörenden Acetons, des sogenannten Methönanthols $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} [\mathbf{C_2 O_2}]$ und endlich der Umstand, dass jener Alkohol bei der Oxydation eben so wie der Pseudoamylalkohol und der Pseudopropylalkohol nur kohlenstoffärmere Säuren liefert.

---

[1]) Erlenmeyer und Wanklyn haben in der citirten Abhandlung S. 572, was mir bei Abfassung dieser Originalabhandlung entgangen ist, bereits die Vermuthung ausgesprochen, und dieselbe aus dem Verhalten des Hexylaldehyds gegen Oxydationsmittel geschöpft, dass der Hexylaldehyd genannte Körper kein wirkliches Aldehyd sei, sondern zur Klasse der Acetone gehöre. — Auch haben sie daselbst S. 574 von dem Amylenhydrat schon bemerkt, dass derselbe allem Anschein nach ein Ketonalkohol, d. i. ein secundärer Alkohol sei. *H. K.* (1865.)

L.

Beitrag zur Kenntniss des Tyrosins;

von Dr. R. Schmitt und Dr. O. Nasse.

(Annalen der Chemie, Bd. 133, S. 211; 1865.)

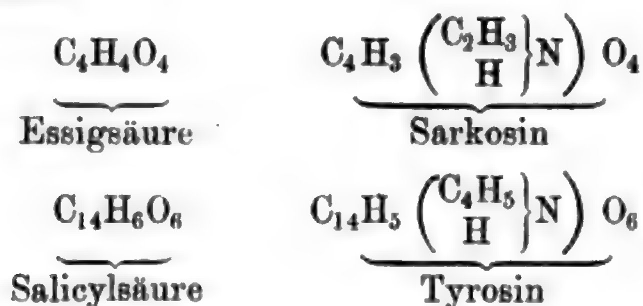
Die von Wicke[1]) und von Städeler[2]) untersuchten Verbindungen des Tyrosins mit Säuren und Basen haben es mehr als wahrscheinlich gemacht, dass das Tyrosin ebenso wie sein gewöhnlicher Begleiter, das Leucin, zu der Klasse der Amidosäuren zu zählen ist. Weitere bestimmte Aufschlüsse über die chemische Constitution desselben haben wir aber in den bis jetzt vorliegenden Thatsachen nicht. Besonders ist es noch ganz unentschieden, von welcher Säure das Tyrosin in derselben Weise derivirt, wie das Glycocoll von der Essigsäure, das Leucin von der Capronsäure u. s. w. Von den vielen Hypothesen, die in dieser Beziehung aufgestellt sind[3]), hat besonders diejenige viel Wahrscheinlichkeit für sich, nach welcher das Tyrosin als Abkömmling der Salicylsäure aufgefasst wird. Für diese Auffassung sprechen hauptsächlich folgende grösstentheils von Städeler beobachteten Thatsachen: 1. die Bildung von Chloranil bei der Einwirkung von Chlor auf Tyrosin, 2. das reichliche Auftreten von Phenylalkohol bei der trocknen Destillation des Tyrosins, 3. die Reaction von Eisenchlorid auf Tyrosinschwefelsäure (Piria), welche ganz gleich ist mit der auf Sulfosalicylsäure, 4. die Eigenschaft des Tyrosins, ganz wie die Salicylsäure selbst zwei Reihen von Salzen mit den Metallbasen zu bilden[4]).

---

1) Annalen der Chemie, Bd. CI, S. 314. — 2) Daselbst Bd. CXVI, S. 67. — 3) Vergl. Kolbe, Lehrb. der organ. Chemie Bd. II, S. 306.

4) Die Beobachtungen von Fröhde (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 483), dass Tyrosin bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bittermandelöl, Essigsäure und Ameisensäure liefert, scheinen freilich mit dieser Hypothese nicht in Einklang zu stehen. Bei einer Wiederholung dieses Versuches haben wir indess das Auftreten von Bittermandelöl (oder Benzoësäure) nicht beobachten können.

Nimmt man, gestützt auf diese Thatsachen, das Tyrosin wirklich als ein Derivat der Salicylsäure an, so muss man es als eine Salicylsäure betrachten, in der ein Wasserstoffatom im Radical durch Aethylamid vertreten ist. Es würde demnach das Tyrosin zur Salicylsäure in derselben Beziehung stehen wie das Sarkosin zur Essigsäure, nur mit dem Unterschied, dass bei letzterem Methylamid für Wasserstoff in das Radical eingetreten ist, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Diese Hypothese würde vollständig zu beweisen sein, wenn es gelänge, auf dieselbe Weise wie Volhard[1]) die Synthese des Sarkosins aus Monochloressigsäure und Methylamin ausgeführt hat, Chlor- oder Jodsalicylsäure durch Aethylamin in Tyrosin überzuführen. Wir haben dahin einschlagende Versuche, freilich bis jetzt ohne Resultat, auf folgende Art angestellt: Jodsalicylsäure wurde mit concentrirter wässeriger Aethylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre bei höherer Temperatur längere Zeit erhitzt. Bei 120° C. erfolgte keine Reaction; steigerten wir die Temperatur auf 130° C., so war die Einwirkung zu weit gegangen; wir fanden beim Oeffnen der Röhre, in der eine starke Spannung war, eine dunkelbraune Masse, stark nach Jodphenyl riechend, in der keine Spur von Tyrosin nachzuweisen war. Verschiedene Versuche, die Temperatur so zu regeln, dass diese tiefer eingreifende Zersetzung vermieden wurde, schlugen fehl. Wir sind im Augenblicke damit beschäftigt, in derselben Weise Chlorsalicylsäure mit Aethylamin zu behandeln, und hoffen, da die Chlorsalicylsäure sich weniger leicht zerlegt, mit derselben zu einem besseren Resultat zu gelangen.

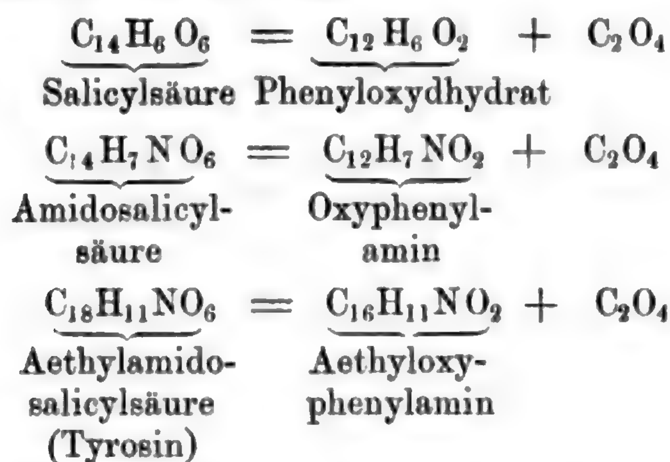
Ein anderer Versuch, durch Erhitzen von Amidosalicylsäure mit Jodäthyl, das mit absolutem Alkohol verdünnt war, in einer zugeschmolzenen Röhre die äthylirte Amidosalicylsäure darzustellen — ein Verfahren, welches Schilling[2]) mit Erfolg zur Darstellung des äthylirten Glycocolls angewendet hat —, führte ebenfalls nicht zum

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXIII, S. 261; s. oben S. 360. — [2]) Daselbst Bd. CXXVII, S. 97.

Ziel. Obgleich wir die Temperatur bis zu 140° C. steigerten, fand sich die Amidosalicylsäure ganz unverändert.

Nachdem es dem Einen von uns gelungen ist[1]), die Amidosalicylsäure durch Erhitzen bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Oxyphenylamin zu spalten, und damit der Beweis geliefert ist, dass dieselbe sich hierbei gerade so verhält, wie die Salicylsäure und alle übrigen Derivate derselben, so steht zu vermuthen, dass auch das Tyrosin, wenn es wirklich äthylirte Amidosalicylsäure ist, sich beim Erhitzen direct in Kohlensäure und äthylirtes Oxyphenylamin spalten lasse, wie folgendes Schema zeigt:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Amidosalicylsäure}} = \underbrace{C_{12}H_7NO_2}_{\text{Oxyphenylamin}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{18}H_{11}NO_6}_{\text{Aethylamidosalicylsäure (Tyrosin)}} = \underbrace{C_{16}H_{11}NO_2}_{\text{Aethyloxyphenylamin}} + C_2O_4$$

Von dieser Voraussetzung ausgehend verfuhren wir zunächst mit dem Tyrosin in gleicher Weise, wie es mit der Amidosalicylsäure geschieht, um Oxyphenylamin zu erhalten; es wurde eine grössere Menge Tyrosin, mit Bimsstein gemengt, in einer hinten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Man erhält so, wie Städeler bereits angegeben (a. a. O.), neben kohlensaurem Ammoniak ein stark nach Phenylalkohol riechendes, öliges Destillat. Wenn man dagegen ganz kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Probirröhrchen im Oelbad bei 270° C. oder mit äusserster Vorsicht über der Gaslampe erhitzt, so schmilzt das Tyrosin, bläht sich auf, und es setzt sich in dem kälteren Theile des Röhrchens eine gelblichweisse, krystallinische, harte Kruste an, während eine geringe Menge von brauner glänzender Substanz auf dem Boden zurückbleibt. Bei Anwendung von ganz minimalen Mengen Tyrosin und möglichst behutsamer, sehr allmäliger Erhitzung derselben gelingt es wohl, das Tyrosin vollständig zu zerlegen, so dass man nur ein schneeweisses Sublimat erhält.

In 100 Reagensröhrchen wurden vermittelst einer an beiden

---

[1]) R. Schmitt, über einige neue Derivate der Salicylsäure, Habilitations-Abhandlung, Marburg 1864.

Seiten offenen, etwas engeren Röhre (um das Beschmutzen der Wände durch Tyrosin zu vermeiden) circa 6 Grm. Tyrosin vertheilt und auf die eben angegebene Weise zerlegt. Der untere Theil der Probirröhrchen, welcher den braunen Rückstand enthält, wurde abgesprengt, das Sublimat selbst, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Eintauchen der Gläser in ein mit kochendem Wasser gefülltes Becherglas zur Lösung gebracht. Die so erhaltene, sehr alkalische, gelbliche Flüssigkeit konnte durch Eindampfen nicht weiter concentrirt werden, da hierbei eine Verflüchtigung und der immer zunehmenden Bräunung und Flockenbildung nach zu schliessen gleichzeitig eine Zersetzung der in ihr gelösten Substanz eintrat. Wir zogen es deshalb vor, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu neutralisiren und dann im Wasserbad einzudampfen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben durch Thierkohle wurde die Substanz schliesslich ganz farblos. Diese salzsaure Verbindung krystallisirt in schönen langen Nadeln, ist leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Mit Platinchlorid bildet sie ein schön krystallisirendes, schwach gelbliches Doppelsalz. Durch Uebergiessen mit Schwefelsäure lässt sie sich leicht in die schwerer lösliche und daher schnell auskrystallisirende schwefelsaure Verbindung überführen. Die letztere krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Durch die entsprechenden Barytsalze kann man leicht aus ihr die ebenfalls schön krystallisirenden salpeter- und essigsauren Verbindungen erhalten.

Aus der salzsauren Verbindung wiederum die freie Base darzustellen, hat Schwierigkeiten, welche wohl hauptsächlich auf der leichten Zersetzbarkeit der letzteren beruhen. Wir haben daher zur Feststellung der Zusammensetzung bis jetzt nur die erstere analysirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

I. 0,185 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer 0,3745 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser.

II. 0,344 Grm. lieferten bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas 21,86 CC Stickgas bei 0^0 C. und 760^{mm} Quecksilberdruck.

III. 0,324 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,2707 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel: $C_{16}H_{11}NO_2 . HCl$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{16}	96	55,33	55,20	—	—
H_{12}	12	6,91	7,35	—	—
N	14	8,07	—	7,92	—
Cl	35,5	20,46	—	—	20,66
O_2	16	9,23	—	—	—
	173,5	100,00			

Durch diese Spaltung ist also ein weiterer Stützpunkt für die Auffassung des Tyrosins als Aethylamidosalicylsäure gewonnen, denn wir nehmen an, dass die Spaltung nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen ist.

Wir sind noch mit der specielleren Untersuchung dieser Base beschäftigt und hoffen bald durch weitere Mittheilungen die jetzigen Angaben ergänzen zu können.

Diese Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe und mit Unterstützung der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in Marburg ausgeführt.

LI.

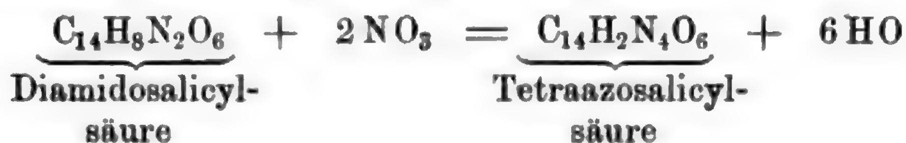
Ueber Diamidosalicylsäure;

von Alexander Saytzeff aus Kasan.

(Annalen der Chemie, Bd. 133, S. 321; 1865.)

Nachdem Griess Monoamidosäuren durch Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen übergeführt hat, liegt es nahe zu vermuthen, dass man aus den Diamidosäuren durch gleiche Behandlung Tetraazosäuren erhalten werde. Von den Diamidosäuren ist meines Wissens bis jetzt erst eine, nämlich die Diamidobenzoësäure, bekannt, aber erst nach wenigen Seiten hin untersucht.

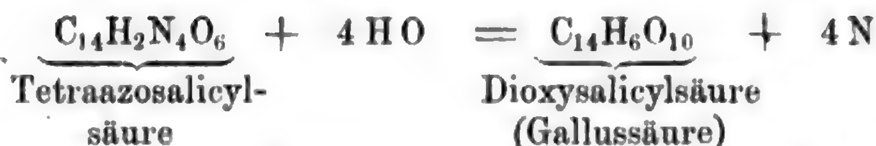
Die kürzlich von R. Schmitt[1]) über die Monoamidosalicylsäure publicirte Arbeit hat mir Veranlassung gegeben, die Diamidosalicylsäure darzustellen und sie in der angedeuteten Richtung weiter zu untersuchen. Dieselbe muss, wenn sie sich gegen salpetrige Säure der Monoamidosalicylsäure ähnlich verhält, eine Tetraazosalicylsäure liefern, und diese dann durch Wasser weiter in Gallussäure umgewandelt werden im Sinne folgender Gleichungen:



$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_6}_{\text{Diamidosalicylsäure}} + 2\,NO_3 = \underbrace{C_{14}H_2N_4O_6}_{\text{Tetraazosalicylsäure}} + 6\,HO$$

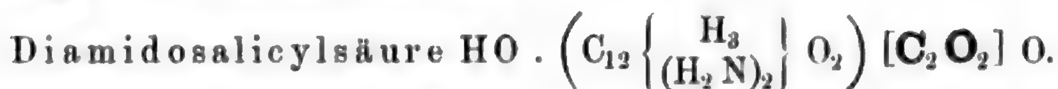
---

[1]) Dessen Habilitationsschrift, Marburg 1864.



$$\underbrace{C_{14}H_2N_4O_6}_{\text{Tetraazosalicylsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Dioxysalicylsäure (Gallussäure)}} + 4\,N$$

Leider haben diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gehabt. Die Tetraazosalicylsäure ist, wenn sie überhaupt existirt, eine so unbeständige Verbindung, dass es nicht gelang, sie zu isoliren. Ich beschränke mich deshalb auf die Beschreibung und Charakterisirung der Diamidosalicylsäure.



Diamidosalicylsäure $HO\,.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2\right)[C_2O_2]\,O$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde nicht die freie Dinitrosalicylsäure, sondern der nach Cahours'[1]) Methode aus Gaultheriaöl dargestellte dinitrosalicylsaure Methyläther angewandt. Gleiche Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure werden nach Cahours in einen geräumigen, durch kaltes Wasser abgekühlten Kolben eingetragen, und dann langsam so lange Gaultheriaöl in das Gemisch eingebracht, bis die einzelnen Tropfen sich nicht mehr lösen. Man setzt hierauf noch etwas von der Säuremischung zu, rührt gut um und lässt das Ganze einige Zeit stehen.

Trägt man nun die stark gelb gefärbte Flüssigkeit in das sieben- bis achtfache Volum Wasser, so scheidet sich der Dinitrosalicylsäuremethyläther, gemengt mit Trinitrosalicylsäuremethyläther und Dinitroanisol, als hellgelbe Masse aus. Zur Trennung dieser Substanzen wird ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol benutzt.

Wird das Gemenge in heissem Alkohol gelöst, so scheiden sich nach dem Erkalten der Dinitrosalicylsäureäther und das Dinitranisol rasch aus, während der Trinitrosalicylsäureäther fast ganz gelöst bleibt. Da aber das Dinitranisol in Alkohol viel leichter löslich ist, als der Dinitrosalicylsäureäther, so gelingt es, letzteren durch mehrmaliges Umkrystallisiren in schwach gelblich gefärbten Krystallschüppchen rein zu erhalten.

Die Ausbeute an Dinitrosalicylsäureäther ist nach dieser Methode ziemlich bedeutend und um so beträchtlicher, je besser die Mischung von Schwefel- und Salpetersäure beim Eintragen von Gaultheriaöl abgekühlt war; vernachlässigt man die Abkühlung, so vermehrt sich die Menge des Dinitranisols auf Kosten des gewünschten Products.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. XXV, S. 6; Annalen der Chemie, Bd. LXIX, S. 230.

Bei der Ueberführung des Dinitrosalicylsäuremethyläthers in Diamidosalicylsäure habe ich mich mit dem besten Erfolg der Methode bedient, wodurch es Lautemann[1]) gelang, die Pikrinsäure in das Pikrammoniumjodid umzuwandeln.

Uebergiesst man in einem mittelgrossen Kolben Jodphosphor mit einer geringen Menge Wasser und setzt dann höchstens 4 bis 5 Grm. von dem Dinitrosalicyläther hinzu, so beginnt nach kurzem Erwärmen auf dem Sandbade eine sehr lebhafte Reaction. Hierauf entfernt man die Flasche vom Sandbad und überlässt sie so lange sich selbst, bis die Einwirkung vorüber ist, was man daran erkennt, dass sich kein ungelöster Aether mehr in der Flüssigkeit befindet. Man trägt dann in die heisse Flüssigkeit wiederum eine der ersten gleiche Menge des Aethers ein und wiederholt dies so lange, als sich derselbe noch auflöst. Zu der vom abgeschiedenen Jod dunkel gefärbten Flüssigkeit fügt man nun etwas Wasser und trägt so lange unter Kochen Stückchen von Phosphor ein, bis sie eine bernsteingelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird sie durch Filtration von dem abgeschiedenen amorphen Phosphor befreit und zuerst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie zu einer Krystallmasse erstarrt, welche aus Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure besteht.

Um aus letzterer die freie Diamidosalicylsäure zu bereiten, wurde folgendermaassen verfahren. In eine kalte alkoholische Lösung von 100 Theilen Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure wurde eine wässerige Lösung von 25 Theilen calcinirter, oder 60 Theilen gewöhnlicher krystallisirter Soda gebracht. Die Diamidosalicylsäure schied sich sofort in kleinen fast farblosen Nädelchen aus. Nimmt man mehr als die angegebene, zur Zersetzung der Jodwasserstoffverbindung gerade erforderliche Menge Soda, so erleidet man einen Verlust an Diamidosalicylsäure dadurch, dass sich ein grosser Theil derselben unter Färbung im kohlensauren Natron löst. Auch färbt sich dann die zurückbleibende Säure selbst beträchtlich und lässt sich nicht wieder farblos erhalten. Die auf die angegebene Art ausgeschiedene Säure muss sogleich sehr schnell abfiltrirt, mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier abgetrocknet werden.

Die Diamidosalicylsäure krystallisirt in kleinen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem viel leichter löslich, scheidet sich aber beim Erkalten

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXV, S. 1; s. oben S. 397.

nicht mehr farblos aus, weshalb es nicht thunlich ist, sie aus heissem Wasser umzukrystallisiren. In Alkohol, kaltem sowohl wie heissem, ist sie fast unlöslich. Von verdünnten Säuren, mit denen sie lösliche Verbindungen eingeht, wird sie leicht aufgenommen, die Lösungen zersetzen sich aber an der Luft sehr leicht, mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäureverbindung, welche besonders bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure ziemlich beständig ist. In Essigsäure ist die Diamidosalicylsäure unlöslich und verbindet sich, wie es scheint, auch nicht damit. Versetzt man die wässerige Lösung der Diamidosalicylsäure mit einigen Tropfen von neutralem Eisenchlorid, so färbt sie sich braunroth und lässt nach einiger Zeit schwarze Flocken fallen. Wird salpetrige Säure zu der in kaltem Wasser oder Alkohol suspendirten Säure geleitet, so löst sie sich anfänglich auf, die Lösung färbt sich aber bald stark braun und es scheidet sich nach und nach ein schwarzer flockiger Körper ab. Alle Versuche, diese schwarze Substanz zu vermeiden, sind ohne Erfolg gewesen, ich konnte niemals durch diese Reaction zu einem wohl charakterisirten Zersetzungsproduct der Diamidosalicylsäure gelangen.

Im trocknen Zustand ist die Säure beständiger als im feuchten und lässt sich unter dem Exsiccator einige Zeit unverändert aufbewahren. Die Diamidosalicylsäure enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1881 Grm.[1]) lieferten 0,3443 Grm. Kohlensäure und 0,0880 Grm. Wasser, entsprechend 49,92 Proc. Kohlenstoff und 5,19 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2399 Grm. gaben 0,4410 Grm. Kohlensäure und 0,1082 Grm. Wasser, entsprechend 50,13 Proc. Kohlenstoff und 5,01 Proc. Wasserstoff.

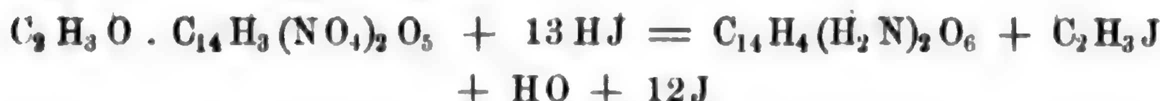
III. 0,3969 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 1,0905 Grm. Platinsalmiak (entsprechend 17,00 Proc. Stickstoff); derselbe lieferte nach dem Glühen 0,4756 Grm. Platin, entsprechend 16,80 Proc. Stickstoff.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	84	50,00	49,92	50,13	—
H_8	8	4,76	5,19	5,01	—
N_2	28	16,66	—	—	16,8
O_6	48	28,58	—	—	—
	168	100,00			

Die Bildung der Diamidosalicylsäure aus dinitrosalicylsaurem Methyloxyd geht also in der Weise vor sich, dass die beiden Nitro-

[1]) Alle Analysen, bei denen nichts weiter bemerkt ist, wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt.

gruppen zu Amidogruppen reducirt werden, während das Methyl, ebenfalls durch H ersetzt, wahrscheinlich als Jodmethyl austritt, wie folgende Gleichung ausspricht:

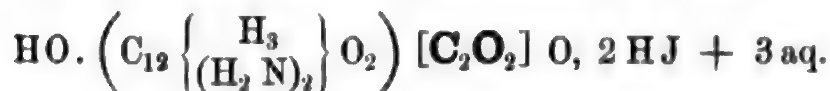


$$C_2H_3O \,.\, C_{14}H_3(NO_4)_2O_5 + 13\,HJ = C_{14}H_4(H_2N)_2O_6 + C_2H_3J + HO + 12\,J$$

Verbindungen der Diamidosalicylsäure.

Die Diamidosalicylsäure ist zwar ein Abkömmling der Salicylsäure, in deren Radical zwei Atome Wasserstoff durch zwei Ammoniakreste vertreten sind, aber sie weicht in ihren Eigenschaften so weit von derselben ab, dass sie nur ihrem Ursprung und ihrer chemischen Constitution nach damit verglichen werden kann. Sie geht keine Verbindungen ein, in denen sie die Rolle einer Säure spielt, sondern vereinigt sich nur mit Säuren zu meist sehr gut krystallisirenden Salzen, in welchen sie als zweisäurige Basis fungirt. Ich habe folgende Verbindungen derselben untersucht.

Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure:



$$HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2\right)[\mathbf{C_2O_2}]\,O,\ 2\,HJ + 3\,aq.$$

Diese Verbindung wird entweder nach der oben bereits angegebenen Methode durch Behandlung von Dinitrosalicylsäureäther mit Jodphosphor und Wasser direct, oder durch Auflösen der freien Diamidosalicylsäure in Jodwasserstoffsäure erhalten.

Aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt sie in schönen, schwach gelblich gefärbten, rhombischen Tafeln aus. In Wasser und Alkohol löst sie sich sehr leicht. In wässeriger Lösung bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure ist sie beständig; in neutraler Lösung dagegen zersetzt sie sich unter Bräunung der Flüssigkeit. Beim Vermischen der Lösung mit kohlensaurem Natron, essigsaurem Natron oder Schwefelammonium scheidet sich freie Diamidosalicylsäure aus.

I. 0,3636 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknete Substanz gaben bei der Analyse 0,2560 Grm. Kohlensäure und 0,0998 Grm. Wasser, entsprechend 19,2 Proc. Kohlenstoff und 3,04 Proc. Wasserstoff.

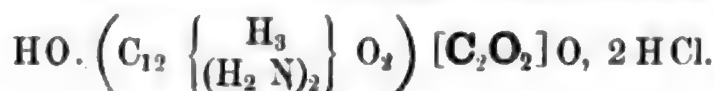
II. 0,4263 Grm. gaben 0,2936 Grm. Kohlensäure und 0,1250 Grm. Wasser, entsprechend 18,78 Proc. Kohlenstoff und 3,25 Proc. Wasserstoff.

III. 0,5354 Grm. mit Kalk geglüht und in chemisch-reiner Salpetersäure gelöst lieferten nach der Fällung mit salpetersaurem Silber 0,5619 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,3038 Grm. oder 56,74 Proc. Jod.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	84	18,64	19,2	18,78	—
H_{13}	13	2,88	3,04	3,25	—
N_2	28	6,20	—	—	—
O_9	72	15,98	—	—	—
J_2	253,6	56,30	—	—	56,74
	450,6	100,00			

Aus diesen Zahlen folgt, dass die Verbindung mit drei Aequivalenten Wasser krystallisirt. Leider war es mir nicht möglich, eine directe Wasserbestimmung vorzunehmen, da sich die Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure schon unter dem Exsiccator zersetzt und fortwährend an Gewicht abnimmt.

Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure:



$$HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2\right)[C_2O_2]O,\ 2HCl.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Auflösung der freien Diamidosalicylsäure in Salzsäure.

Nach dem Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade krystallisirt sie in etwas gefärbten quadratischen Prismen aus. Die Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol, jedoch vergrössert sich ihre Löslichkeit in letzterem auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure. Die Lösungen bräunen sich beim Stehen an der Luft sehr bald. Im trocknen Zustande in einer Probirröhre erhitzt, zersetzt sich die Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure unter Ausgabe von Salzsäure und Hinterlassung einer schwammigen Kohle. Mit Platinchlorid scheint sie keine Doppelverbindung zu geben; denn beim Vermischen ihrer Lösung mit Platinchlorid scheiden sich schwarze Flocken aus.

I. 0,3149 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,4000 Grm. Kohlensäure und 0,1255 Grm. Wasser, entsprechend 34,66 Proc. Kohlenstoff und 4,42 Proc. Wasserstoff.

II. 0,4155 Grm. mit Kalk geglüht und in chemisch-reiner Salpetersäure gelöst lieferten nach Fällen mit salpetersaurem Silber 0,4942 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1226 Grm. oder 29,42 Proc. Chlor.

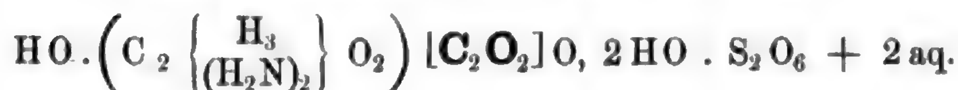
	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	84	34,85	34,66	—
H_{10}	10	4,15	4,42	—
N_2	28	11,62	—	—
O_6	48	19,92	—	—
Cl_2	71	29,46	—	29,42
	241	100,00		

Salpetersäure-Diamidosalicylsäure.

Wird trockne Diamidosalicylsäure mit so viel verdünnter Salpetersäure übergossen, als zu ihrer Lösung erforderlich ist, und hierauf die Flüssigkeit über Schwefelsäure langsam verdunstet, so krystallisirt die Salpetersäure-Diamidosalicylsäure in tief schwarzen Krystallaggregaten, die aus langen Prismen bestehen, aus.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim Auflösen in Wasser hinterlässt sie immer einen Rückstand. In einem Probirröhrchen erhitzt entwickelt sie saure Dämpfe.

Schwefelsäure-Diamidosalicylsäure:



$$HO.\left(C_2 \begin{Bmatrix} H_3 \\ (H_2N)_2 \end{Bmatrix} O_2\right)[C_2O_2]O,\ 2HO\ .\ S_2O_6 + 2\,aq.$$

Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure in sternförmig gruppirten quadratischen Prismen aus. Sie ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Warmes Wasser nimmt mehr von derselben auf als kaltes, jedoch scheint sich die Verbindung hierbei zu zersetzen, da sie beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder auskrystallisirt.

I. 0,2143 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,2312 Grm. Kohlensäure und 0,0898 Grm. Wasser, entsprechend 29,42 Proc. Kohlenstoff und 4,65 Proc. Wasserstoff.

II. 0,7066 Grm. im Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöste Substanz, die vorher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferten beim Fällen mit Chlorbaryum 0,5757 Grm. schwefelsauren Baryt = 11,18 Proc. Schwefel.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	84	29,57	29,42	—
H_{12}	12	4,23	4,65	—
N_2	28	9,85	—	—
O_{16}	128	45,09	—	—
S_2	32	11,26	—	11,18
	284	100,00		

Die Verbindung krystallisirt also mit zwei Aequivalenten Wasser, die sie bei 100° C. verliert.

0,9435 Grm. verloren bei 100° C. 0,0600 Grm. Wasser, entsprechend 6,35 Proc.

Nach obiger Formel berechnen sich 6,33 Proc. Wasser.

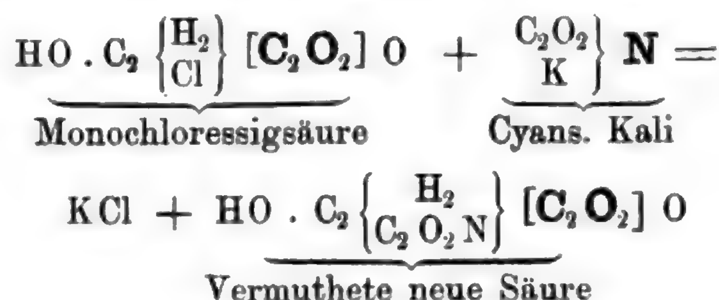
LII.

Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther;

von Demselben.

(Annalen der Chemie, Bd. 133, S. 329; 1865.)

Nachdem es Professor Kolbe und gleichzeitig Hugo Müller gelungen ist, durch Behandlung von Monochloressigäther mit Cyankalium eine cyanirte Essigsäure darzustellen, habe ich versucht, den Monochloressigäther durch Behandlung mit cyansaurem Kali in ähnlicher Weise zu zersetzen, in der Hoffnung, dadurch eine Essigsäure zu gewinnen, welche 1 Atom Wasserstoff durch die einatomige Gruppe: (C_2O_2) N ersetzt enthält, nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Monochloressigsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Cyans. Kali}} =$$

$$KCl + \underbrace{HO.C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2O_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Vermuthete neue Säure}}$$

Wenngleich es mir bis zu diesem Augenblick noch nicht gelungen ist, eben diese vermuthete neue Säure bei jenem Zersetzungsprocess zu gewinnen, so erlaube ich mir, in Berücksichtigung des Umstandes, dass ich diese Arbeit, welche ich später fortzusetzen beabsichtige, bei meinem Weggange von Marburg jetzt für einige Zeit unterbrechen muss, die gemachten Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen.

Werden 60 Grm. cyansaures Kali und die gleiche Gewichtsmenge Monochloressigäther, welcher zuvor mit dem 9- bis 10fachen Volumen 90procentigen Alkohols verdünnt war, in einem mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbundenen Kolben so lange gekocht, bis der Geruch des Monochloressigäthers verschwunden ist, wozu etwa 20 bis 30stündiges Kochen erforderlich ist, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium.

Derselbe wird, nachdem die Flüssigkeit heiss davon abgegossen ist, zur völligen Extraction noch dreimal mit einem der obigen Menge gleichen Volumen Alkohol ausgekocht.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge hinterlassen beim Abdestilliren ein schwach gelblich gefärbtes syrupartiges Liquidum, worin sich zugleich eine Menge kleiner weisser Krystalle befindet. Diese krystallinische Substanz lässt sich durch oft wiederholte Behandlung mit im Ganzen etwa $1^1/_2$ Pfund Aether ausziehen. Sie bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers zurück und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein.

Dieser Körper ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte wenig, in den heissen Flüssigkeiten bedeutend leichter löslich, und krystallisirt daher aus den heiss gesättigten Lösungen fast vollständig aus.

Im Röhrchen erhitzt schmilzt derselbe und sublimirt, wobei die kälteren Stellen des Röhrchens sich mit einem lockeren Haufwerk zarter Nädelchen bedecken. — Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt er reichliche Mengen von Ammoniak. — Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge giebt er ein wässeriges Destillat, worin sich leicht Alkohol und etwas Ammoniak nachweisen lassen. Der Rückstand enthält kohlensaures Kali.

Die Analysen der unter dem Exsiccator getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2273 Grm. gaben 0,3050 Grm. Kohlensäure und 0,1326 Grm. Wasser, entsprechend 36,55 Proc. Kohlenstoff und 6,57 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3112 Grm. gaben 0,4150 Grm. Kohlensäure und 0,1750 Grm. Wasser, entsprechend 36,36 Proc. Kohlenstoff und 6,24 Proc. Wasserstoff.

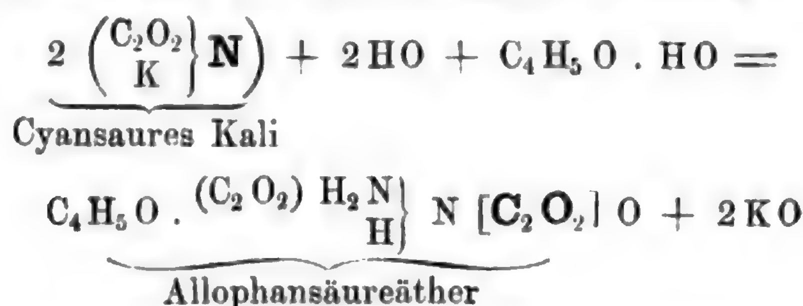
III. 0,5150 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung behandelt 89,5 CC. Stickstoff bei 0^0 C. und 760^{mm} Barometerstand = 0,11268 Grm. = 21,8 Proc.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_8H_8N_2O_6$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	48	36,36	36,55	36,36	—
H_8	8	6,06	6,57	6,24	—
N_2	28	21,22	—	—	21,8
O_6	48	36,36	—	—	
	132	100,00			

Die Verbindung ist also ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach mit dem Allophansäureäther identisch, welchen Liebig und Wöhler[1]) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein Gemisch von Alkohol und Aether erhalten haben.

Ihre Bildung aus dem cyansauren Kali in Berührung mit wässerigem Alkohol lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:



$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Cyansaures Kali}} + 2HO + C_4H_5O\,.\,HO =$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,\left.\begin{matrix}(C_2O_2)\;H_2N\\H\end{matrix}\right\}N\,[C_2O_2]\,O}_{\text{Allophansäureäther}} + 2KO$$

Das hierbei frei werdende Kali tritt wahrscheinlich mit den vorhandenen anderen Substanzen sofort in Wechselwirkung.

Die wie angegeben durch Aether vollständig extrahirte syrupartige Substanz wurde mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals mit viel Aether behandelt. Nachdem der Aether durch Destillation entfernt worden war, schied sich ein in Prismen krystallisirender Körper ab, welcher mit deutlich sauren Eigenschaften begabt ist. Der Destillationsrückstand erstarrte jedoch nicht vollständig, was auf die Gegenwart einer zweiten nicht krystallisirbaren Säure hindeutet.

Um diese beiden Körper von einander zu trennen, benutzte ich die abweichenden Eigenschaften ihrer Barytsalze. Das der ersteren ist sehr schön und leicht krystallisirbar, während dasjenige der letzteren nicht krystallisirt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Die beiden Säuren wurden daher in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und darauf die abfiltrirte Lösung der Barytsalze

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LIX, S. 291.

im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Nach längerem Stehen schied sich das krystallisirbare Barytsalz fast vollständig aus. Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzen sich bei weiterem Verdampfen nur sehr wenige Krystalle derselben Verbindung ab. Die Flüssigkeit erstarrte unter dem Exsiccator zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse.

Das krystallisirte Barytsalz wurde zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser gelöst; es schied sich beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen ab. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich. Trocken im Probirröhrchen erhitzt bleibt es anfangs scheinbar ganz unverändert, nachher schwärzt es sich und entwickelt cyanwasserstoffreiche Dämpfe. Beim Abdampfen mit Kalilauge entwickelt das Salz, wenn eine gewisse Concentration erreicht ist, reichlich Ammoniak. Uebersättigt man hernach die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab und dampft im Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man einen Rückstand, der an kochenden Alkohol eine saure syrupartige Substanz abgiebt, welche, noch mit viel Schwefelsäure verunreinigt, nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt. Wird dieser Rückstand mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung im Wasserbade eingedampft, so erhält man ein schön krystallisirendes Barytsalz einer neuen Säure, welches ich aber wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes jener krystallisirbaren stickstoffhaltigen Säure gaben folgende Resultate:

I. 0,2298 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,2349 Grm. Kohlensäure und 0,0927 Grm. Wasser, entsprechend 27,87 Proc. Kohlenstoff und 4,48 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2445 Grm. gaben 0,2455 Grm. Kohlensäure und 0,0923 Grm. Wasser, entsprechend 27,38 Kohlenstoff und 4,19 Wasserstoff.

III. 0,4245 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung behandelt 38,16 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand = 0,047956 Grm. = 11,29 Proc.

IV. 0,5100 Grm. lieferten in einem Platintiegel heftig geglüht unter Zusatz von etwas Schwefelsäure 0,2336 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,8 Proc. Baryum.

V. 0,3195 Grm. gaben 0,1407 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,9 Proc. Baryum.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der Formel: $C_{12}H_{11}BaN_2O_{10}$ [1]).

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	72	27,74	27,87	27,38	—	—	—
H_{11}	11	4,24	4,48	4,19	—	—	—
Ba	68,5	26,39	—	—	—	25,8	25,9
N_2	28,0	10,80	—	—	11,29	—	-
O_{10}	80	30,83	—	—	—	—	—
	459,5	100,00					

Das Salz enthält 2 Aequivalente Krystallwasser, die es bei 150° C. ausgiebt.

1,7079 Grm. verloren bei dieser Temperatur 0,1202 Grm. Wasser, entsprechend 7,04 Proc.; berechnet 6,8 Proc.

Die freie Säure dieses Salzes krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche sich in Wasser und Aether leicht lösen. Sie ist ziemlich unbeständig. Beim Kochen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in eine nicht krystallisirbare Säure über, welche ein ebenfalls nicht krystallisirendes Barytsalz giebt und, wie es scheint, mit der bereits erwähnten nicht krystallisirbaren Säure identisch ist.

Da die Bedingungen, unter denen ich obige Versuche anstellte, nicht zum gewünschten Resultate geführt haben, so werde ich diese durch Abänderung derselben zu erzielen suchen. Ich hoffe namentlich durch Anwendung von absolutem Alkohol oder absolutem Aether der Reaction den erwarteten Verlauf zu geben.

Schliesslich erlaube ich mir dem Herrn Professor Kolbe für die freundliche Unterstüzung durch Rath und That, welche er mir während meines Aufenthalts in Marburg zu Theil werden liess, meinen Dank auszusprechen.

---

[1]) Nach den neuesten Beobachtungen Saytzeff's enthält die Verbindung zwei Atome Wasserstoff weniger, und kein Krystallwasser. *H. K.* (1865)

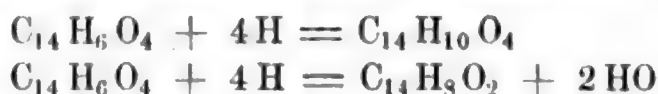
LIII.

Ueber die Veränderungen, welche die Hippursäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff erleidet;

von Dr. Max Herrmann.

(Annalen der Chemie, Bd. 133, S. 335; 1865.)

In einer kürzlich publicirten Untersuchung über die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure [1]) habe ich dargethan, dass der Wasserstoff diese Säure in zweierlei Weise angreift. Theils nämlich addiren sich die Wasserstoffatome dem Wasserstoff der Benzoësäure unmittelbar hinzu, theils tritt der Wasserstoff für die Hälfte der Sauerstoffatome der Benzoësäure substituirend ein, und erzeugt daraus den Alkohol der Benzoësäure:



$$C_{14}H_6O_4 + 4H = C_{14}H_{10}O_4$$
$$C_{14}H_6O_4 + 4H = C_{14}H_8O_2 + 2HO$$

Dieses interessante Verhalten der Benzoësäure veranlasste mich, die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auch auf einige ihrer Abkömmlinge [2]), zunächst der Hippursäure, zu erforschen. Zwar hat schon Erlenmeyer vor einigen Jahren in seiner Zeitschrift für Chemie die vorläufige Mittheilung gemacht, dass die Hippursäure durch nascirenden Wasserstoff sich in Glycocoll und Bittermandelöl spaltet. Aber nach den Ergebnissen meiner Arbeit über die Benzoësäure kann diese Spaltung nur als ein Uebergangsstadium bei unzureichender Wasserstoffentwickelung angesehen werden. Das Auftreten von Bittermandelöl deutet schon den weiteren Verlauf der Umwandlung an. Bei der muthmaasslichen Analogie der Processe, und da seit Publication der Notiz von Erlenmeyer schon lange Zeit verflossen ist, habe ich kein Bedenken getragen, das Verhalten der

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CXXXII, S. 75 ff; s. oben S. 449.

[2]) Versuche, aus der Amidobenzoësäure den zugehörenden amidirten Alkohol zu gewinnen, blieben erfolglos.

Hippursäure im Anschluss an meine Versuche über die Benzoësäure weiter zu prüfen.

Die Frage, auf welche diese Versuche Antwort geben sollten, ist hauptsächlich die: Wird die Hippursäure durch nascirenden Wasserstoff unbedingt in Glycocoll und Benzoësäure gespalten, und treten somit, da ersteres durch dieses Agens nicht weiter angegriffen wird, nur die Umwandlungsproducte der Benzoësäure auf, oder bleibt ein Theil der Säure ungespalten und verwandelt sich in eine wasserstoffreichere Verbindung?

Ich habe den betreffenden Versuch in einem Kolben vorgenommen, und die Mischung von wässeriger Hippursäure mit Natriumamalgam durch Zufügung von Salzsäure stets sauer erhalten. Dieselbe darf jedoch, zu möglichster Vermeidung der Spaltung der Hippursäure, nicht stark erhitzt werden. Das Verfahren ist im Uebrigen ganz dasselbe, welches ich bei Behandlung der Benzoësäure mit Natriumamalgam befolgt und a. a. O. beschrieben habe.

Die hierbei auftretenden Umwandlungsproducte der Hippursäure sind folgende:

I. Der Alkohol der Benzoësäure: $C_{14}H_7O$. HO. Durch Ausziehen der alkalisch gemachten Lösung mit Aether und Verdunstung des letzteren erhält man ein öliges schweres Liquidum, woraus jener Alkohol durch Destillation gewonnen wird. Da das Aldehyd die Vorstufe desselben ist, so muss bei ungenügender Wasserstoffentwickelung natürlich Bittermandelöl auftreten.

Die Ausbeute an diesem Alkohol bei Anwendung von verhältnissmässig weit geringeren Mengen Natriumamalgam, als zur Gewinnung der gleichen Quantität desselben aus Benzoësäure erforderlich ist, ist sehr beträchtlich, so dass bei der Leichtigkeit, womit sich die Hippursäure aus Kuhharn zur Zeit der Fütterung mit frischem Wiesengras gewinnen und womit der Benzoësäurealkohol vollständig zu Bittermandelöl sich oxydiren lässt, jenes Verhalten der Hippursäure zur Darstellung von reinem blausäurefreiem Bittermandelöl für den Handel vielleicht mit Vortheil zu benutzen ist.

II. Die weisse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{14}O_4$. Sie ist in der harzigen Masse enthalten, welche nach dem Abdestilliren des Benzoëalkohols zurückbleibt, und ist identisch mit dem auf gleiche Weise aus der Benzoësäure erhaltenen Körper.

III. Eine schleimige Säure, welche, nachdem obige mit Aether erschöpfte alkalische Lösung mit Salzsäure wieder sauer gemacht ist, durch Aether ausgezogen wird. Sie hinterbleibt nach Verdunstung

des Aethers als schleimige, gelbliche Masse von schwach saurer Reaction. Sie ist auch in Alkohol und Wasser löslich. Es ist mir nicht gelungen, Salze derselben darzustellen. Leider wurde mir durch einen unglücklichen Zufall die Möglichkeit genommen, mit der relativ nicht unbeträchtlichen Menge dieses Materials schon jetzt weitere Versuche über die Natur der Säure anzustellen. Ich halte sie für Hippursäure plus 4 Atom Wasserstoff, oder was dasselbe ist, für die aus der Benzoësäure erhaltene Benzoleïnsäure: $C_{14}H_9O_3 . HO$, welche 1 Atom Wasserstoff durch das Radical der Amidoessigsäure substituirt enthält.

IV. Glycocoll. Die Flüssigkeit, aus welcher die obigen Verbindungen mit Aether ausgezogen sind, enthält nur noch Kochsalz und Glycocoll. Die Reindarstellung des letzteren bietet keine grossen Schwierigkeiten. Nachdem der grösste Theil des Kochsalzes durch Krystallisation entfernt war, verwandelte ich den Rest desselben in essigsaures Salz, und trennte dieses mit absolutem Alkohol von dem darin fast unlöslichen Glycocoll. Mit letzterem stellte ich dann die Kupferverbindung dar, welche nach Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff reines Glycocoll lieferte.

Die obige Frage lässt sich hiernach dahin beantworten, dass die Hippursäure unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs in saurer Lösung sich zum grössten Theile in Glycocoll und Benzoësäure spaltet, welche dann die bekannten weiteren Verwandlungen erleidet, während der kleinere Theil wahrscheinlich in der Weise verändert wird, dass er unmittelbar 4 Atom Wasserstoff assimilirt. Ich beabsichtige die hierdurch entstehende stickstoffhaltige Säure demnächst genauer zu untersuchen.

LIV.

Ueber die Salze der Malonsäure;

von Dr. Berthold Finkelstein aus Brody.

(Annalen der Chemie, Bd. 133, S. 338; 1865.)

Ueber die Verbindungen der von Dessaignes [1]) beschriebenen Malonsäure mit Metalloxyden liegen bis jetzt nur sehr ungenügende Angaben vor; so viel mir bekannt, sind nur wenige derselben vom Entdecker dargestellt und kurz beschrieben worden. Da die Malonsäure als Anfangsglied der Bernsteinsäurereihe nicht ohne Interesse ist, so unternahm ich eine Untersuchung ihrer Salze, und zwar um so eher, als wir durch die von Professor Kolbe [2]) entdeckte directe Umwandlung der cyanirten Derivate einbasischer organischer Säuren in zweibasische Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt in den Besitz einer einfachen Gewinnungsmethode der letzteren und somit auch der Malonsäure gelangt sind, welche auf dem von Dessaignes angegebenen Wege, durch Oxydation der Aepfelsäure, nur sehr schwierig zu erhalten ist.

Zur Darstellung der Malonsäure diente die Cyanessigsäure, welche auf folgende Weise erhalten wurde.

Ein Theil (50 Grm.) Monochloressigsäureäther wurde mit einer Lösung von zwei Theilen Cyankalium in vier Theilen Wasser in einer Retorte, die mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden war, so lange im mässigen Sieden erhalten, als noch Oeltröpfchen in der Flüssigkeit zu erkennen waren. Der dunkel braunrothe Retorteninhalt wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure genau neutralisirt und möglichst schnell, am besten in zwei getrennten Portionen, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde hierauf mit concentrirter Salzsäure stark angesäuert und wie-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. CVII, S. 251. — [2]) Daselbst Bd. CXXXI, S. 348; s. oben S. 448.

derholt mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterliessen die Auszüge eine stark braun gefärbte Flüssigkeit, die zur Vertreibung der Salzsäure und zur weiteren Concentration noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Unter den Exsiccator gebracht erstarrte sie dann zu einer an der Luft zerfliesslichen Krystallmasse von Cyanessigsäure.

Die so gewonnene rohe Cyanessigsäure wurde ohne vorhergehende Reinigung durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Kalilauge in Malonsäure übergeführt. Ein Stück festes Kalihydrat wurde zu dem Ende in einer Porcellanschale mit wenig Wasser übergossen und dann ungefähr zur Hälfte mit Cyanessigsäure gesättigt. Beim Erhitzen der Lösung trat schon nach sehr kurzer Zeit eine heftige Ammoniakentwickelung ein und die Zersetzung war bald vollendet. Die Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser verdünnt, einige Zeit zur Verjagung des Ammoniaks gekocht, hierauf mit Essigsäure schwach übersättigt und in der Hitze mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der gelblich gefärbte flockige Niederschlag von malonsaurem Bleioxyd, der sehr bald dicht und krystallinisch wurde und sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrte, wurde durch Decantation gewaschen, auf einem Filter gesammelt und zwischen Fliesspapier abgepresst.

Die Zersetzung des malonsauren Bleioxyds geschah mittelst einer annähernd berechneten Menge kochender verdünnter Schwefelsäure, in welche dasselbe in kleinen Portionen mit Wasser angerührt langsam eingetragen wurde. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Flüssigkeit wurde über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade zur Krystallisation abgedampft.

Man erhält so einen weissen Krystallbrei, der ausser freier Malonsäure noch eine geringe Menge einer syrupartigen Substanz enthält, von welcher die Säure durch Umkrystallisiren aus viel Aether zu befreien ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Malonsäure — wie die nachfolgende Analyse derselben zeigt — fast vollkommen rein. Sie bildet nur sehr wenig gefärbte Blättchen, häufig auch, wenn der Aether langsam verdunstet, grosse Krystalle, die eine blätterige Structur zeigen. Eine geringe Spur einer den Krystallen anhaftenden flüchtigen Substanz verlieh ihnen einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

0,274 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,347 Grm. Kohlensäure und 0,098 Grm. Wasser, entsprechend 34,53 Proc. Kohlenstoff und 3,97 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	34,53	34,61
H	3,97	3,84
O	—	61,55

Die Malonsäure bildet mit den Metalloxyden saure und neutrale Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze zumeist in Wasser schwer löslich sind. Die Gegenwart freier Malonsäure befördert ihre Löslichkeit, ebenso werden sie von Essigsäure und verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Sie wurden entweder direct durch Sättigen der Säure mit den freien oder kohlensauren Metalloxyden, oder indirect durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung mit neutralen Salzlösungen der betreffenden Basen erhalten.

Saures malonsaures Kali: $\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_6H_2O_6 + HO$. Von zwei gleichen Mengen Malonsäure wurde die eine mit kohlensaurem Kali gesättigt und hierauf mit der zweiten vereinigt. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung krystallisirt das Salz sehr leicht in grossen farblosen Säulen aus. Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert. Auf 120° C. erhitzt verlieren sie ihr Krystallwasser. Sie knirschen zwischen den Zähnen und besitzen einen sauren Geschmack. In Wasser sind sie sehr leicht löslich.

I. 0,156 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,092 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 31,41 Proc. Kali.

II. 0,220 Grm. gaben 0,129 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 31,63 Proc. Kali.

III. 0,1125 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,097 Grm. Kohlensäure und 0,022 Grm. Wasser, entsprechend 23,46 Proc. Kohlenstoff und 2,04 Proc. Wasserstoff.

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
KO	31,41	31,63	—	31,12
C	—	—	23,46	23,84
H	—	—	2,04	2,64

Neutrales malonsaures Kali. Eine mit kohlensaurem Kali neutralisirte Malonsäurelösung erstarrt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, unter dem Exsiccator zu einer zähen, theilweise krystallinischen Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst.

Saures malonsaures Natron: $\left.\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix}\right\} . C_6H_2O_6 + HO$. Es wurde wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Aus der concentrirten wässerigen Lösung schiesst es sehr leicht in grossen, wohl aus-

gebildeten wasserklaren Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern und bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0,792 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 100° C. 0,052 Grm. Wasser, entsprechend 6,56 Proc.

0,7385 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,416 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 24,59 Proc. Natron.

	gefunden	berechnet
NaO	24,59	24,60
HO	6,56	6,66

Saures malonsaures Ammoniak. Beim Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung giebt dieselbe fortwährend Ammoniak aus, bis die Säure nur noch zur Hälfte damit gesättigt ist. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Flüssigkeit gesteht unter dem Exsiccator zu einer krystallinischen, an der Luft leicht zerfliesslichen Masse.

Zur Darstellung eines neutralen Ammoniaksalzes wurde eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Malonsäurelösung über Aetzkalk der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Flüssigkeit verlor aber auch hierbei beständig Ammoniak und nahm schliesslich eine saure Reaction an.

Malonsaurer Baryt: $2\,BaO \,.\, C_6H_2O_6$. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Malonsäure mit Chlorbaryum, so entsteht ein voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag von oben angegebener Zusammensetzung.

0,1505 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,1485 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 64,78 Proc. Baryt. Die Formel verlangt 64,02 Proc. Baryt. Die Differenz rührt von etwas mit niedergerissenem Chlorbaryum her, von welchem sich die Substanz durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht befreien liess.

In viel heissem Wasser löst sich das Barytsalz und krystallisirt nach längerem Stehen der Flüssigkeit in kugelförmigen Aggregaten von zarten seideglänzenden weissen Nädelchen wieder aus, welche zwei Aequivalente Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verlieren jedoch bei 150° C. noch Nichts an Gewicht.

0,108 Grm. dieser bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0975 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,25 Proc. Baryt.

0,213 Grm. gaben 0,1925 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,34 Proc. Baryt. Die Formel: $2\,BaO \,.\, C_6H_2O_6 + 2\,HO$ verlangt 59,53 Proc. Baryt.

Malonsaurer Kalk: $2\,(2\,CaO \,.\, C_6H_2O_6) + 7\,HO$. Eine neutrale Lösung von Chlorcalcium erzeugt in einer mit Ammoniak gesättigten Malonsäurelösung einen gelatinösen, sehr kalkreichen

Niederschlag. Derselbe wurde mit viel kochendem Wasser behandelt. Aus dem über freiem Feuer eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in kleinen seideglänzenden, grösstentheils büschelförmig gruppirten Nädelchen aus. Der malonsaure Kalk ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem sehr schwer löslich. Essigsäure wie auch freie Malonsäure lösen ihn. Bei 100° C. verliert er drei Aequivalente Krystallwasser.

0,4655 Grm. verloren bei 100° C. 0,0380 Grm. Wasser, entsprechend 8,16 Proc.

0,4225 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,265 Grm. kohlensauren Kalk, entsprechend 35,12 Proc. Kalk.

	gefunden	berechnet
HO	8,16	7,78
CaO	35,12	35,00

Malonsaure Magnesia. Durch Eintragen von kohlensaurer Magnesia in eine heisse Malonsäurelösung, bis diese fast neutralisirt ist, erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher — wahrscheinlich je nach der Temperatur und Concentration derselben — die malonsaure Magnesia mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisirt. Es konnten drei Portionen für die Analyse gesammelt werden.

1. $2MgO . C_6H_2O_6 + 4HO$. Diese Verbindung bildet ein weisses, krystallinisches, sandig anzufühlendes Pulver. Sie ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, wohl aber in malonsäurehaltigem. Die Flüssigkeit, aus der sie sich ausschied, besass eine ziemliche Concentration. Das Salz giebt bei 110° C. ein Aequivalent Wasser ab.

0,246 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 110° C. 0,013 Grm. Wasser, entsprechend 5,28 Proc.

0,221 Grm. des bei 110° C. entwässerten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,189 Grm. Kohlensäure und 0,070 Grm. Wasser, entsprechend 23,32 Proc. Kohlenstoff und 3,48 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	5,28	5,55
C	23,32	23,52
H	3,48	3,27

2. $2MgO . C_6H_2O_6 + HO$. Die Lösung, aus welcher diese Krystallisation erhalten wurde, war verdünnter als die vorhergehende. Das Salz stellt ein feines, farbloses krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser schwer löslich ist und bei 110° C. sein Krystallwasser verliert.

0,260 Grm. der unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung erlitten bei 100° C. einen Gewichtsverlust von 0,004 Grm. und dann bei 110° C. einen weiteren von 0,016 Grm., der einem Wassergehalt von 6,25 Proc. für das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht.

0,240 Grm. der entwässerten Verbindung hinterliessen beim Glühen 0,077 Grm. Magnesia, entsprechend 32,08 Proc.

	gefunden	berechnet
HO	6,25	6,66
MgO	32,08	31,74

3. $2\,MgO\,.\,C_6H_2O_6 + 2HO$. Dieses Salz schied sich aus einer sehr concentrirten Lösung der malonsauren Magnesia als farbloses, grob krystallinisches Pulver aus.

0,216 Grm. desselben hinterliessen nach dem Glühen 0,060 Grm. Magnesia, entsprechend 27,77 Proc. Die angegebene Formel verlangt genau denselben Gehalt an Magnesia.

Malonsaures Manganoxydul: $2\,MnO\,.\,C_6H_2O_6 + 4\,HO$. Es wurde durch Eintragen von kohlensaurem Manganoxydul in eine heisse wässerige Malonsäurelösung erhalten. Es schied sich in kleinen vierseitigen blassrothen Prismen ab. In Wasser ist es schwer löslich; die vier Aequivalente Krystallwasser verliert es bei 150° C.

0,159 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,108 Grm. Kohlensäure und 0,0455 Grm. Wasser, entsprechend 18,50 Proc. Kohlenstoff und 3,14 Proc. Wasserstoff.

0,3295 Grm. verloren bei 150° C. 0,061 Grm. Wasser, entsprechend 18,51 Proc.

0,182 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,088 Grm. Manganoxydul, entsprechend 44,94 Proc. Manganoxydul vom entwässerten, oder 36,56 vom wasserhaltigen Salz.

	gefunden	berechnet
HO	18,51	18,65
MnO	36,56	36,79
C	18,50	18,65
H	3,14	3,11

Malonsaures Kobaltoxydul: $2\,CoO\,.\,C_6H_2O_6 + 4\,HO$. Die Darstellung dieses Salzes geschah in ähnlicher Weise wie die des vorhergehenden, durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in heisser Malonsäurelösung. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches, braunrothes krystallinisches Pulver, welches bei 150° C. alles Wasser verliert und schön violett wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2332 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,160 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser, entsprechend 18,69 Proc. Kohlenstoff und 3,18 Proc. Wasserstoff.

0,272 Grm. verloren bei 150° C. 0,051 Grm. Wasser, entsprechend 18,75 Proc.

0,177 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,065 Grm. metallisches Kobalt, entsprechend 36,72 Proc. des wasserfreien oder 30,02 des wasserhaltigen Salzes.

	gefunden	berechnet
Co	30,02	29,9
C	18,69	18,27
H	3,18	3,04
HO	18,75	18,27

Malonsaures Nickeloxydul: 2 NiO . $C_6H_2O_6$ + 4 HO. Trägt man in heisse wässerige Malonsäure frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat ein, so scheidet sich das malonsaure Nickeloxydul alsbald als blaugrünes, sandig anzufühlendes krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt und unter dem Mikroskop als aus kleinen Würfeln bestehend erscheint. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 170° C., wobei es eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Es ist in Wasser schwer löslich.

0,266 Grm. verloren bei 170° C. 0,049 Grm. Wasser, entsprechend 18,42 Proc.

0,2205 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,1015 Grm. Nickeloxydul, entsprechend 46,03 Proc.

0,476 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,318 Grm. Kohlensäure und 0,1375 Grm. Wasser, entsprechend 18,21 Proc. Kohlenstoff und 3,19 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	18,42	18,27
NiO	46,03	46,58
C	18,21	18,27
H	3,19	3,04

Malonsaures Zinkoxyd: 2ZnO . $C_6H_2O_6$ + 5HO. Zur Darstellung dieses Salzes wurde kohlensaures Zinkoxyd so lange in eine heisse Malonsäurelösung eingetragen, bis sich die Verbindung auszuscheiden begann. Dieselbe bildet kleine farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren.

0,5202 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,326 Grm. Kohlensäure und 0,1557 Grm. Wasser, entsprechend 17,08 Proc. Kohlenstoff und 3,32 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	17,08	16,98
H	3,32	3,30

Malonsaures Cadmiumoxyd: 2 CdO . $C_6H_2O_6$. Cadmiumoxydhydrat löst sich in wässeriger Malonsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher sich auch nach längerem Stehen und bei bedeutender Concentration Nichts krystallinisch abscheidet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade gesteht die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, welche im Luftbad auf 100° C. erhitzt, sich aufbläht und zerreiblich wird. An der Luft zieht das so erhaltene gelbliche

Pulver Wasser an und zerfliesst. Es lässt sich nur sehr schwer vollkommen trocknen.

0,323 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,197 Grm. Kohlensäure und 0,040 Grm. Wasser, entsprechend 16,63 Proc. Kohlenstoff und 1,36 Proc. Wasserstoff:

	gefunden	berechnet
C	16,63	16,86
H	1,36	0,93

Neutrales malonsaures Kupferoxyd: $2(2\,CuO\,.\,C_6H_2O_6) + 15\,HO$. Kochende wässerige Malonsäure löst frisch gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Aus der im Wasserbade eingedampften Flüssigkeit krystallisirt das Salz in kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen von der Farbe des Kupfervitriols aus. Bei 100° C. verliert es 11 Aequivalente Krystallwasser.

0,543 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° C. 0,116 Grm. Wasser, entsprechend 21,36 Proc.

0,426 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,183 Grm. Kupferoxyd oder 42,95 Proc.

	gefunden	berechnet
HO	21,36	21,25
CuO	42,95	43,29

Basisch-malonsaures Kupferoxyd: $4\,CuO\,.\,C_6H_2O_6$. Eine mit Ammoniak neutralisirte Malonsäurelösung giebt beim Vermischen mit essigsaurem Kupferoxyd einen blaugrünen pulverigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Essigsäure aber sich leicht löst. Auf 100° C. erhitzt verliert die lufttrockne Verbindung Nichts an Gewicht.

0,181 Grm. des Salzes gaben 0,115 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 63,53 Proc. Die Formel verlangt 64,8 Proc. Kupferoxyd. Wahrscheinlich liegt die Ursache dieser Differenz in einer geringen Verunreinigung durch essigsaures und malonsaures Ammoniak.

Malonsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_6H_2O_6$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine verdünnte Lösung freier Malonsäure oder eines malonsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Es entsteht ein weisser Niederschlag, dessen voluminöse Flocken nach einiger Zeit, besonders rasch in der Wärme, dicht und krystallinisch werden. Er erscheint dann unter dem Mikroskop als aus rhombischen Kryställchen bestehend. Das malonsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure und, frisch gefällt, auch in Essigsäure leicht löslich. Aus der essigsauren Lösung kann man es in mit freiem Auge deutlich erkennbaren Krystallen erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

I. 0,488 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben im Porcellantiegel geglüht 0,114 Grm. Blei und 0,228 Grm. Bleioxyd, entsprechend 71,7 Proc. Bleioxyd.

II. 0,335 Grm. gaben 0,019 Grm. Blei und 0,221 Grm. Bleioxyd, entsprechend 72,05 Proc. Bleioxyd.

III. 0,220 Grm. gaben 0,032 Grm. Blei und 0,124 Grm. Bleioxyd, entsprechend 71,81 Proc. Bleioxyd.

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
PbO	71,7	72,05	71,81	72,13

Malonsaures Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_6H_2O_6$. Beim Vermischen einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung mit salpetersaurem Silber fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag zu Boden, der unter dem Mikroskop keine deutlichen Formen erkennen lässt. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. In der Flüssigkeit scheint es die Siedehitze ertragen zu können, ohne sich zu verändern, aber trocken auf 100° C. erhitzt bräunt es sich. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Verbindung und hinterlässt schwammiges metallisches Silber.

0,328 Grm. des Salzes gaben 0,294 Grm. Chlorsilber, entsprechend 67,4 Proc. Silber.

1,3265 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,554 Grm. Kohlensäure und 0,076 Grm. Wasser, entsprechend 11,4 Proc. Kohlenstoff und 0,6 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
Ag	67,4	67,9
C	11,4	11,3
H	0,6	0,6

Malonsaures Aethyloxyd: $2\,C_4H_5O\,.\,C_6H_2O_6$. Um diesen Aether zu gewinnen, wurde die Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung bis zum Aufkochen des Alkohols erhitzt. Beim Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser schied sich der Aether nur schwierig ab. Es wurde daher das Gemenge von Wasser, Alkohol und Malonsäureäther durch Eintragen von festem kohlensaurem Natron neutralisirt und hierauf mit Aether geschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Destillationsgefäss zurückbleibende malonsaure Aethyloxyd erhitzte ich noch einige Zeit in einer Schale auf dem Wasserbade und unterwarf es dann, nachdem es über Chlorcalcium entwässert worden war, der fractionirten Destillation. Bei 195° C. ging fast die Gesammtmenge der Flüssigkeit über.

Der Malonsäureäther bildet ein farbloses, dünnflüssiges, in Was-

ser untersinkendes Liquidum von schwachem, angenehmem aromatischem Geruch und bitterem Geschmack.

0,3625 Grm. desselben gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,698 Grm. Kohlensäure und 0,2515 Grm. Wasser, entsprechend 52,49 Proc. Kohlenstoff und 7,7 Proc. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	52,49	52,50
H	7,7	7,50
O	—	40,00

Da die Malonsäure als Anfangsglied der sogenannten Bernsteinsäurereihe der Bernsteinsäure homolog und ähnlich constituirt ist, so liegt die Vermuthung nahe, dass beide Säuren isomorph krystallisiren. Herr Professor Knop in Giessen hat die Güte gehabt, die ihm von Professor Kolbe mit der Bitte um krystallographische Messung übergebenen Malonsäurekrystalle (aus Wasser krystallisirt) zu bestimmen, und darüber Folgendes mitgetheilt:

„Die Malonsäurekrystalle, deren ganz genaue Messung wegen ungenügender Spiegelung der Flächen nicht möglich war, lassen sich als triklinometrische Combinationen von ∞ P′, . ∞′,P . OP . m,$\bar{P}$′ ∞ . ,P und noch zwei nicht bestimmbaren, die schärferen Prismenkanten zuschärfenden Flächen auffassen. Die Prismenwinkel betragen nahezu 113° und 67° C., die basische Endfläche OP ist gegen die eine vordere Prismenfläche ∞ P′, unter 110° C., gegen die andere ∞′,P unter etwa 86½° geneigt (wenn man die Makrodiagonale von vorn nach hinten richtet). Deutliche Spaltbarkeit findet nach ,P statt; diese Fläche hat eine Neigung zu OP = 115° 30′. Mehr Elemente liessen sich an den Krystallen nicht wohl bestimmen. Da nun die Bernsteinsäure rhombische Combinationen von OP . P . $\bar{P}$ ∞ . $\breve{P}$ ∞ . ∞ $\breve{P}$ ∞ (nach Rammelsberg's krystallogr. Chemie, S. 340) bildet, so sind diese Formen nicht auf jene zu beziehen. Isomorphie findet zwischen beiden nicht statt.“

XXIII.

Directe Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure;

von Hermann Kolbe und Rudolf Schmitt.

(Annalen der Chemie, Bd. 119, S. 251; 1861.)

Schon vor mehreren Jahren hat der eine von uns vielfältige Versuche über die Umwandlung der Kohlensäure in fette Säuren angestellt, deren Ergebnisse damals (1858) in einer der Wetterauer Gesellschaft für Naturkunde von der Marburger naturforschenden Gesellschaft gewidmeten Gratulationsschrift zur Feier ihres 50jährigen Bestehens veröffentlicht sind. Die daselbst beschriebenen und andere spätere Versuche haben bezüglich der Erzeugung der Ameisensäure aus Kohlensäure kein befriedigendes Resultat gegeben, offenbar weil die Reduction der Kohlensäure durch Wasserstoff immer bei zu hoher Temperatur erstrebt wurde.

Von der festen Ueberzeugung durchdrungen, dass die Kohlensäure, welche in der Pflanze so leicht Sauerstoff gegen Wasserstoff austauscht, auch künstlich in gleichem Sinne sich müsse reduciren lassen, und dass vor Allem das erste Substitutionsproduct, die Ameisensäure, direct aus der Kohlensäure zu gewinnen sein werde, vereinigten wir uns unlängst zu gemeinschaftlichen Versuchen, mit dem festen Vorsatz, von dem Gegenstande nicht eher abzulassen, bis das Problem gelöst sei.

Gleich die ersten Versuche führten zum gewünschten Ziele. Die Umwandlung der Kohlensäure in Ameisensäure geschieht so überraschend leicht und unter so einfachen Verhältnissen, dass man sich darüber wundern muss, dass dieselbe nicht schon längst beobachtet ist.

Kalium, unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure fortwährend gefüllt gehaltenen Glasglocke auf einer flachen Schale in dünner

Schicht ausgebreitet, ist nach 24 Stunden in ein Gemisch von doppelt kohlensaurem Kali und ameisensaurem Kali umgewandelt:



$$2K + 2C_2O_4 + 2HO = KO.HC_2O_3 + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}.C_2O_4.$$

Die erhaltene schneeweisse Salzmischung wurde in der Kälte mit Schwefelsäure übersättigt, die vom ausgeschiedenen sauren schwefelsauren Kali abgegossene Flüssigkeit destillirt und das saure Destillat mit kohlensaurem Bleioxyd kochend neutralisirt. Aus der heiss filtrirten klaren Salzlösung krystallisirt beim Verdampfen chemisch reines ameisensaures Bleioxyd in langen glänzenden Nadeln aus. — Wenn auch bei obigem Process, wie man leicht begreift, viel mehr kohlensaures Kali entsteht, als sich aus jener Gleichung berechnet, so haben wir doch von einer einzigen Darstellung über vier Gramme reines ameisensaures Bleioxyd erhalten.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die gewonnene Säure die charakteristischen Eigenschaften der Ameisensäure besitzt, dass sie Silberoxyd und Quecksilberoxyd leicht reducirt u. s. f., haben wir noch eine Analyse des Bleisalzes ausgeführt.

2,002 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,539 Grm. Kohlensäure und 0,1234 Grm. Wasser.

0,760 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,539 Grm. Bleioxyd und 0,029 Grm. Blei = 69,6 Proc. Blei.

Die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung ist die des ameisensauren Bleioxyds:

	berechnet		gefunden
Pb	103,6	69,7	69,6
C_2	12,0	8,1	8,1
H	1,0	0,7	0,7
O_4	32,0	21,5	—
	148,6	100,0	

Wir haben uns durch einen Gegenversuch überzeugt, dass Kalium unter einer mit atmosphärischer Luft gefüllter Glocke über Wasser bloss zu Kalihydrat zerfliesst und keine Spur Ameisensäure liefert.

Natrium, der 24stündigen Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf ausgesetzt, bildet auch Ameisensäure, doch wie es scheint in geringerer Menge als Kalium.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali wird am Wasserstoffpol keine Ameisensäure erzeugt.

Durch obigen Versuch ist abermals einer der Sätze, welche Liebig[1]) vor 15 Jahren mit prophetischem Geiste aussprach, experimentell bestätigt worden, und wir dürfen erwarten, dass es in nicht ferner Zeit gelingen wird, auch die Alkohole und Zucker aus Kohlensäure zu erzeugen.

Wir sind darüber aus, zunächst weiter zu prüfen, wie sich die Alkohole oder die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale gegen Kohlensäure und Natrium verhalten. Es steht zu erwarten, dass auf diese Weise alle Fette und auch die aromatischen Säuren aus Kohlensäure künstlich sich darstellen lassen.

LV.

Ueber die realen Typen der organischen Chemie.

von Hermann Kolbe.

Von den mancherlei Hypothesen über die Zusammensetzungsweise der chemischen Verbindungen, welche in den letzten dreissig Jahren aufgetaucht sind, hat keine so allgemeinen und dauernden Anklang gefunden, wie die von Gerhardt begründete später mehrfach modificirte Typentheorie. Der Grund hiervon liegt nicht gerade in einem hohen wissenschaftlichen Werthe derselben, sondern ist in anderen Umständen zu suchen. Zunächst waren es die der Typentheorie unmittelbar folgenden schönen Entdeckungen der Säurechloride, der Anhydride einbasischer Säuren und der gemischten Alkoholradikale, wodurch sich Manche für diese. wie man hiernach annahm, überhaupt fruchtbare Theorie einnehmen liessen, hauptsächlich aber sind insbesondere die jüngeren Chemiker für die Typentheorie dadurch bestochen worden, dass dieselbe Jeden, der sich einige chemische Kenntnisse und Uebung im Formuliren erworben hat, leicht befähigt, über die delikatesten Fragen der Chemie abzuurtheilen, wobei freilich übersehen wird, dass diese Urtheile, wie die ganze Typentheorie, nur die Oberfläche der Erscheinungen berühren.

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LVII, S. 337 ff.; s. oben S. 114.

Die Typentheorie betrachtet es als eine Hauptaufgabe, die chemischen Verbindungen zu classificiren, und verfährt dabei, indem sie alle Verbindungen nach äusseren Merkmalen und dem allgemeinen chemischen Verhalten in drei Hauptclassen (Typen) eintheilt, ohne die innere Constitution derselben zu beachten, ähnlich, wie wenn ein Zoolog die Thierwelt nach vier Typen classificiren, und etwa zu dem einen Typus diejenigen Thiere zählen wollte, welche zwei Füsse haben, zu dem zweiten Typus die mit vier Füssen, zu dem dritten die, welche mehr als vier Füsse, und zu dem vierten die, welche keine Füsse haben.

Dieser Vergleich scheint zu übertreiben, und doch fällt er bei genauer Berücksichtigung der Verhältnisse noch zu Ungunsten der Typentheorie aus.

Die drei Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak sind im Grunde nichts anderes, als formale Repräsentanten der Verbindungen einatomiger, zweiatomiger und dreiatomiger Radikale, sie reichen noch dazu nicht einmal aus, um alle organische Verbindungen in diesen drei Classen unterzubringen. Man hat ihnen deshalb später noch eine Menge gemischter Typen hinzugesellt, und da man den Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen keinen realen Werth beilegte, auch die symbolischen Ausdrücke dieser Vorstellungen, die chemischen Formeln, als sogenannte Umsetzungs- oder Bequemlichkeits-Formeln bloss dazu benutzte, die Beziehungen einer Substanz zu anderen Körpern möglichst deutlich in die Augen springen zu lassen, so ist man dahin gekommen, und hat sich gewöhnt, es als etwas sich von selbst Verstehendes anzusehen, dass ein Körper bald dem einen, bald dem andern Typus zugerechnet wird, je nachdem es die Bequemlichkeit mit sich bringt.

Wozu, darf man hier fragen, dann überhaupt noch eine solche Classification nach Typen, vor welcher obige fingirte zoologische Eintheilung wenigstens den Vorzug hat, dass sie jedes vollendete Thier einer bestimmten Classe zuweist?

Die Typentheorie ist nach den ersten glänzenden Entdeckungen, welche sie unmittelbar im Gefolge hatte, steril geworden, sie hat sich überlebt. Man fängt endlich an es sich einzugestehen, dass sie nicht bloss die Frage offen lässt, wie die von ihr angenommenen Radikale weiter gegliedert sind [1]), sondern, dass sie überhaupt auf derlei Fragen

[1]) Vergl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, zweite Abtheilung, von H. Kopp (2. Auflage) S. 315. — Die Anhänger der Typentheorie haben die Ergebnisse der Untersuchungen Anderer, welche auf Er-

physiologisch-chemischen Inhalts keine befriedigende Antworten hat. Vor Allem sind es die täglich sich mehrenden Isomerien, welche die Typentheorie unerklärt lässt, und welche deshalb die bisherigen Anhänger derselben nöthigt, sich nach anderen sicherern Fundamenten umzusehen.

Ich habe vor länger als sechs Jahren, zuerst in Gemeinschaft mit Frankland, der Typentheorie eine andere Betrachtungsweise der organischen Verbindungen entgegengestellt, und dieselben gleichfalls auf Typen zurückgeführt. Man hat neuerdings behauptet, dass meine Betrachtungsweise und meine Typen von denen der Typentheorie nicht sehr verschieden seien, und dass ich dem Typus: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, bloss noch einen vierten, nämlich den Typus Kohlensäure, hinzugefügt habe.

Nichts ist verkehrter als diese Auffassung. Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus C_2O_2, S_2O_4, S_2O_6 u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der organischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radikale ersetzt enthalten.

Auch ich vergleiche eine Menge organischer Verbindungen mit dem Ammoniak als realen Repräsentanten dieser Classe von Körpern, aber nur solche, welche gleich dem Ammoniak den dreiatomigen Stickstoff als Grundradikal besitzen.

Wenn die Typentheorie neben den bisherigen drei Typen jetzt noch einen Kohlensäuretypus acceptirt, so muss sie denselben ihren Principien gemäss bloss als Musterbild der Verbindungen vieratomiger Elemente überhaupt betrachten, und wird deshalb auf diesen Typus unter Anderm auch die S. 455 beschriebene von v. Oefele

---

mittelung der chemischen Constitution der organischen Radikale gerichtet waren, z. B. die Erfahrung, dass das Acetyl Methyl, dass die Bernsteinsäure Aethylen, und dass das Kakodyl zwei Atom Methyl präexistirend enthält, in ihren Umsetzungsformeln geschickt benutzt. Nie aber hat die Typentheorie selbst eine dieser Wahrheiten zu Tage zu fördern vermogt.

entdeckte Verbindung: $(C_4 H_5)_3 S_2 J$ mit dem vieratomigen Schwefel als Grundradikal beziehen können.

Nach meiner Auffassung der Typen organischer Verbindungen können dem Kohlensäuretypus durchaus nur solche Körper zugezählt werden, welche den vieratomigen Kohlenstoff als Grundradikal wirklich besitzen.

Es mögen an dieser Stelle noch einige erläuternde Worte darüber Platz finden, was ich unter „realen Typen" der organischen Chemie verstehe. In meiner S. 112 abgedruckten Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen habe ich den Satz ausgesprochen, „die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen, und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden", und habe in diesem Sinne Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak als die natürlichen Typen einer grossen Zahl organischer Verbindungen bezeichnet, welche zum Theil auch im Pflanzenkörper durch eine Reihe von Substitutionsprocessen aus jenen anorganischen Verbindungen erzeugt werden. In ähnlichem Sinne habe ich das Kakodyloxyd mit der arsenigen Säure, das Diäthylzinnoxyd auf das Zinnoxyd als Typen bezogen.

Es ist nicht meine Meinung, dass die organischen Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen, wennschon sie aus diesen hier und da unmittelbar durch einfache Substitutionsprocesse wirklich erzeugt werden, mit denselben in einem absolut nothwendigen gensetichen Zusammenhange stehen, so dass, wenn z. B. die arsenige Säure nicht existirte, auch das Kakodyloxyd nicht möglich sei. Indem ich den Alkohol als Derivat der Kohlensäure hinstelle, fasse ich die Beziehungen beider nicht so auf, als ob ohne Kohlensäure kein Alkohol denkbar sei. Selbst die fetten und aromatischen Säuren, welche mit der Kohlensäure das Radical: $C_2 O_2$ gemein haben, und sich deshalb als Kohlensäure betrachten lassen, deren eines Sauerstoffatom durch Alkoholradicale vertreten ist, sind nicht in dem Sinne auf die Kohlensäure zu beziehen, dass ihrer Existenz die der Kohlensäure nothwendig voraufgehen müsse.

Es könnten Zweifel darüber entstehen, ob es nicht zweck- und naturgemässer sei, z. B. für die Alkohole das Methyloxydhydrat oder das der Kohlensäure entsprechende Grubengas und für das Diäthylzinnchlorid statt des Zinnoxyds das Zinnchlorid als Typen zu betrachten. Diese Zweifel erweisen sich jedoch als überflüssig, wenn man daran festhält, dass die Verbindungen der anorganischen Chemie überhaupt,

d. h. diejenigen Verbindungen der elementaren Radikale, in denen die Sättigungscapacität der letzteren durch einfache Stoffe oder durch die zusammengesetzten Radikale der anorganischen Chemie befriedigt ist, die Typen der organischen Chemie sind. Als organische Verbindungen lassen sich hiernach die Verbindungen derselben elementaren Radikale bezeichnen, worin der Sättigungscapacität der letzteren theilweise oder ganz durch kohlenstoffhaltige Radikale Genüge geleistet ist.

Methylalkohol und Ameisensäure, wie überhaupt die Methyl- und Formylverbindungen, welche das gemeinschaftliche Grundradikal C_2 bloss mit elementaren Stoffen verbunden enthalten, sind deshalb, genau genommen, der anorganischen Chemie zuzuzählen, und als anorganische Kohlenstoffverbindungen die nächstliegenden Repräsentanten der organischen Alkohole, fetten und aromatischen Säuren.

AUTORENREGISTER.

ERLÄUTERUNG DER TAFELN.

Tafel I.

ADE Arbeitsräume für die Praktikanten. Die diese drei Zimmer durchlaufenden punktirten Doppellinien bezeichnen die unter dem Boden liegenden Kanäle, welche die Wasserzuleitungs- und Abflussröhren, zum Theil auch die Gasleitung enthalten.

A Grösserer Arbeitsraum für die vorgeschrittenen Praktikanten.
- *a..a* Arbeitsplätze mit Aufsätzen für Reagentien und mit verschliessbaren Schränken und Schiebladen.
- *b* Steinerner Tisch für organische Elementaranalyse.
- *ccc* Dampfzüge.
- *d* Experimentirtisch.
- *g* Sandbad.
- *o* Ofen.

B Mit *A* communicirendes Vorrathszimmer für die häufiger gebrauchten Chemikalien.

C Arbeitszimmer des Institutsdirectors, von *A* durch eine grosse Glaswand getrennt.
- *a* Arbeitstische.
- *c* Dampfzug.
- *o* Ofen.

D Arbeitszimmer für Anfänger.
- *a..a* Arbeitsplätze gleich denen in *A*.
- *o* Ofen.

E Arbeitszimmer für Anfänger und zur Ausführung grösserer chemischer Operationen.
- *a..a* Arbeitsplätze gleich denen in *A*.

b Steinerner Experimentirtisch.
cc Dampfzüge.
dd Zwei hölzerne Experimentirtische. Der grössere ist 12 Fuss lang und 6 Fuss breit, mit 8 Gashähnen, 4 Wasserzuleitungskrahnen und 2 Abflussröhren versehen.
g Grosses Sandbad.
h Glasbläsertisch.
ii Destillirblase mit Kühlfass und Trockenschrank.
o Ofen.
z Unter dem Wasserreservoir befindlicher Behälter zum Reinigen der Gefässe.

F Gaszimmer.
a Experimentirtisch mit Quecksilberwannen.

G Ueberdachte, nach zwei Seiten offene Altane mit Steintischen *mm*, Gas- und Wasserleitung.

H Vorplatz mit Treppenhaus.

I Garderoberaum.

K Vorrathszimmer für die an die Praktikanten abzugebenden Utensilien.

L Eishütte, von der Altane mittelst einer unter das Dach derselben führenden Treppe erreichbar.

S Haupteingang.

T Steintreppe, zum Laboratorium führend.

Tafel II.

M Waagenzimmer.

N Dunkles Zimmer mit Ofen *o*, für Spektralanalyse und photometrische Messungen.

O Grosser Vorrathsraum.

Tafel III.

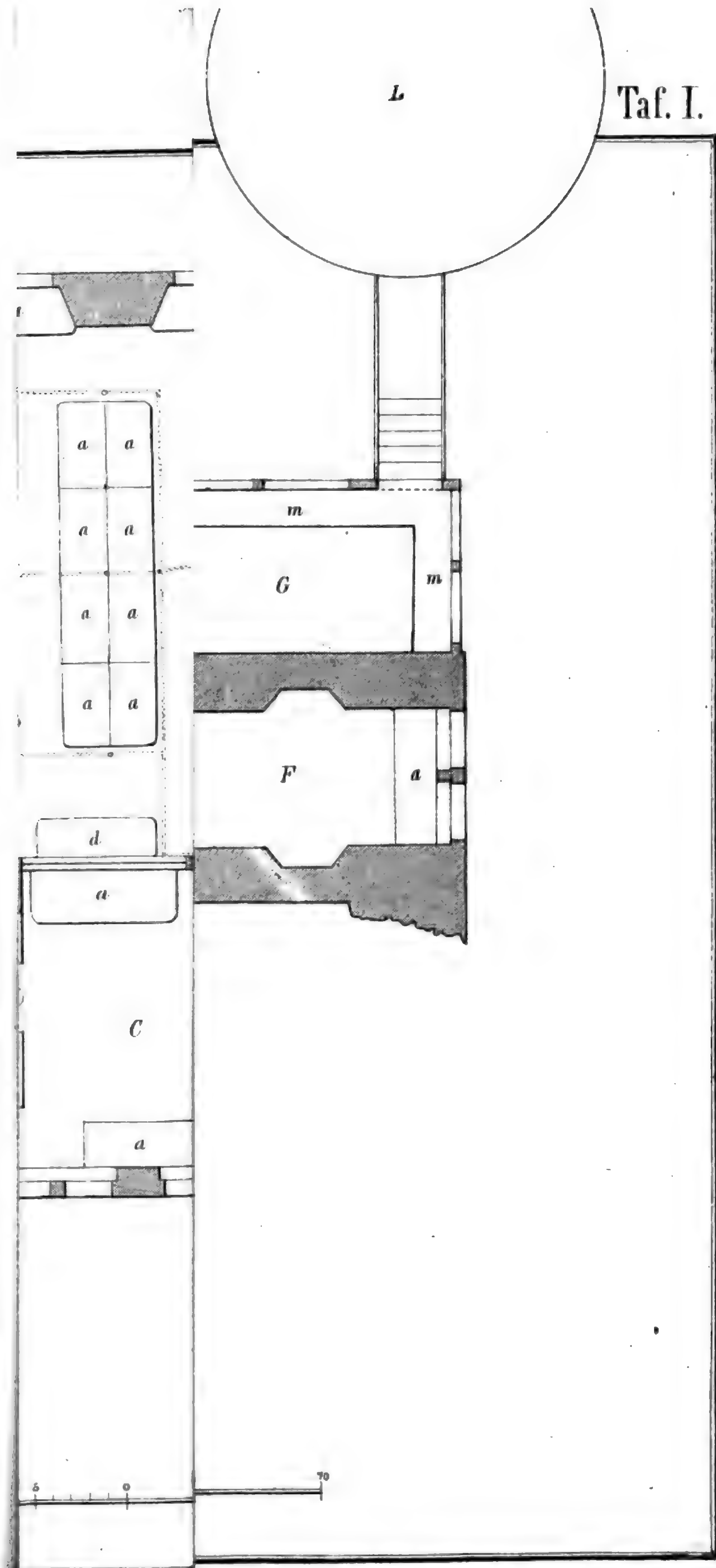
P Auditorium.
k Langer Experimentirtisch von Holz mit zugehörenden Vorrichtungen.
o Heizofen.
x Steinerner Experimentirtisch, mit einem gut ziehenden besonderen Schornstein communicirend, vorn und hinten mit Glasfenstern verschliessbar.

Q Heizbares Zimmer, welches zugleich zur Aufnahme der in den Experimentalvorlesungen gebrauchten Apparate dient.

R Präparatenzimmer und Durchgang zum Auditorium.

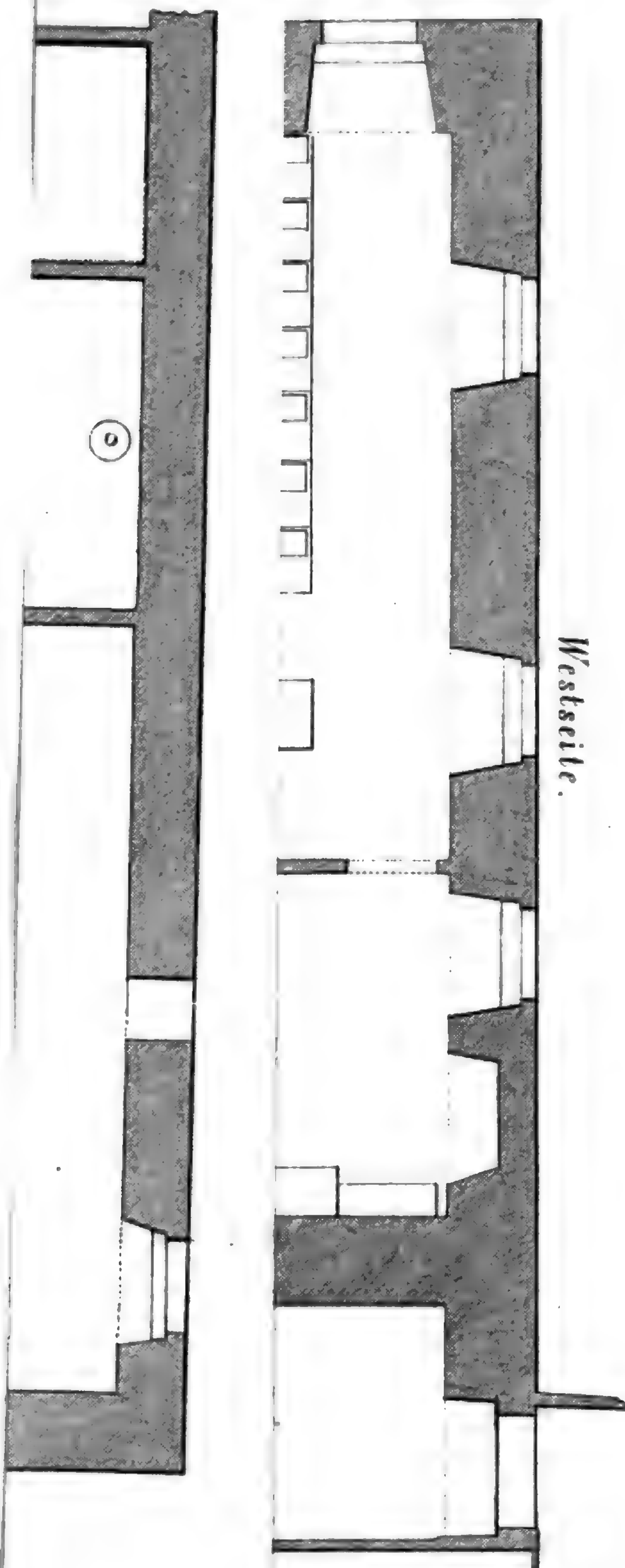
U Vorplatz.

Taf. I.



Taf. III.

arburg.   us.



10



